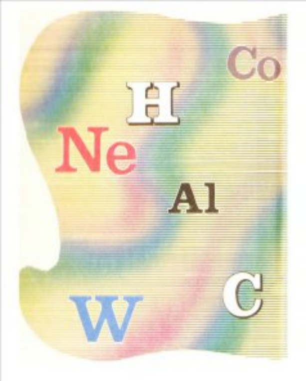
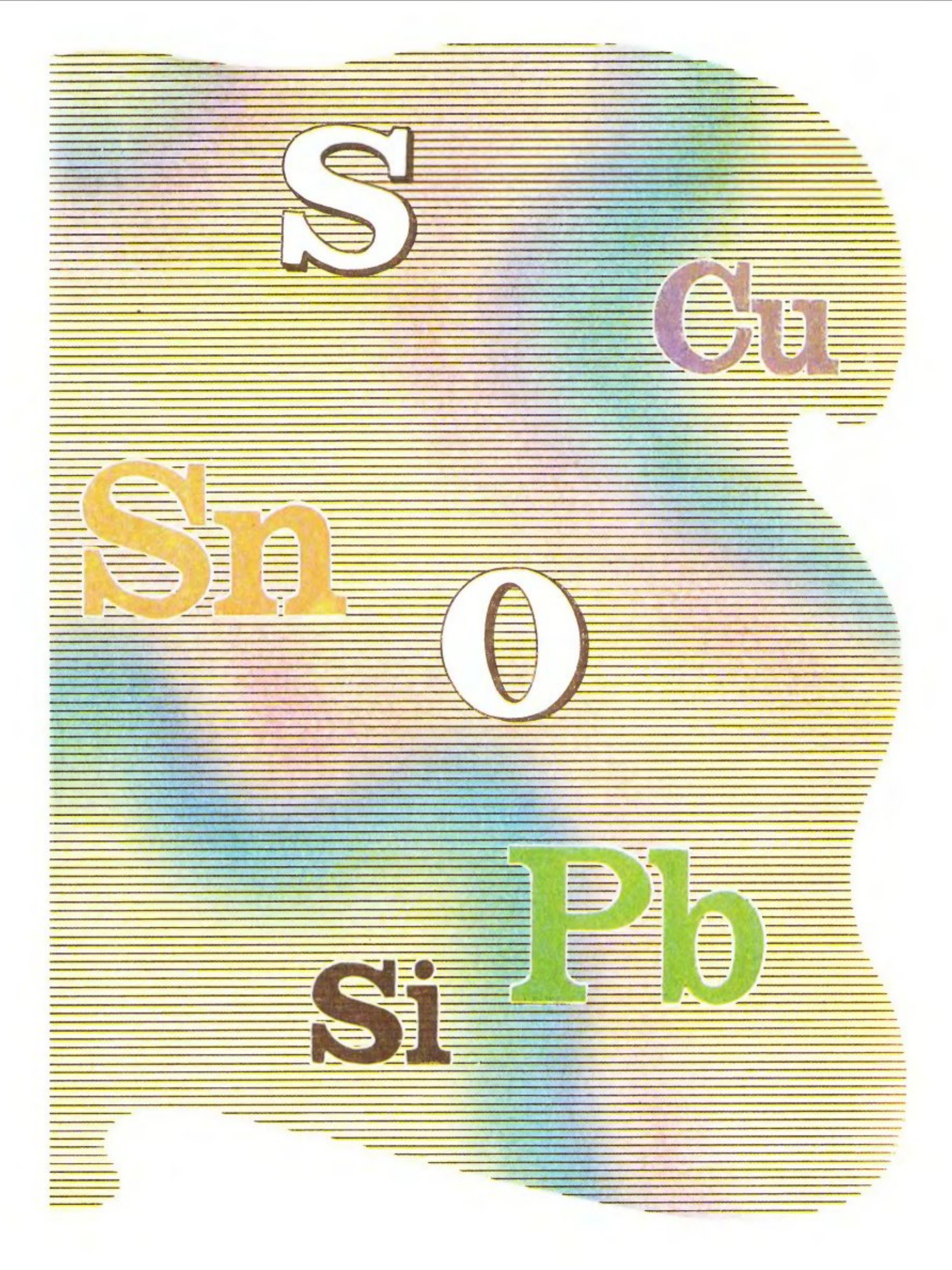

2
Книга для чтения по неорганической химии
А
Б
A+Б→В↓+Г↑
Hf
N
Bi
B
Cm
H
Li
Pa
C
Fe


Co
H
Ne
Al
C
W


S
Cu
Sn
O
Pb
Si

Книга для чтения по неорганической химии

КНИГА ДЛЯ УЧАЩИХСЯ

В 2-Х ЧАСТЯХ

Часть 2

Составитель В. А. Крицман

3-е издание, переработанное

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1993

ББК 24.1
К53

Рецензент:
заведующий методическим объединением г. Ржева,
учитель средней школы № 10 *М. В. Покровская*

К53 **Книга** для чтения по неорганической химии. В 2 ч.: Ч. 2/ Сост. В. А. Крицман. – 3-е изд., перераб. – М.: Просвещение, 1992. – 191 с.: ил. – ISBN 5-09-004251-9.

Книга содержит интересные сведения о теории электролитической диссоциации, свойствах металлов и сплавов, достижениях неорганической химии в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, современных экологических проблемах и способах их решения. Эта информация подчеркивает значимость химии в развитии современного общества.

К $\frac{4306020000-180}{103(03)-93}$ инф. письмо – 93, доп. № 2 ББК 24.1

ISBN 5-09-004251-9

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогой читатель!

Эта книга поможет тебе лучше понять свойства и превращения веществ, изучаемых на уроках химии в девятом классе средней школы, а также в соответствующих классах и курсах гимназий, лицеев, колледжей, техникумов, профессиональных училищ.

За годы, прошедшие после публикации 2-го издания этой книги, изменилось очень многое: появились новые химические теории, открыты новые свойства веществ, выявлены закономерности ранее неизвестных химических реакций, обогатились наши знания об известных превращениях, во весь рост перед человечеством встали проблемы экологии, от скорейшего решения которых теперь зависит не просто удобство проживания людей, а само существование человечества, – катастрофы на атомных станциях, стремительное загрязнение окружающей среды продуктами человеческой деятельности и как следствие этого – исчезновение не только отдельных видов животных, но и морей, гор, оазисов.

Изменилась и общественная ситуация в различных странах мира, и в первую очередь в нашей стране. Люди перестали однозначно положительно воспринимать все то, что было сделано в различных областях науки, техники, производства в последнее время. Наступила пора глубоко задуматься, в чем же причина многих вставших перед нами проблем, где истоки непредвиденных последствий не до конца продуманных решений.

Содержание предшествующего издания «Книги для чтения» подверглось значительной переработке: одни статьи написаны заново (например, «Экологические сюрпризы и будущее планеты», «Незримый лик океана», «Великолепная тройка» и др.), другие переработаны и дополнены, ряд статей, в которых содержались устаревшие сведения и оценки развития химической промышленности, сняты.

Авторы и составитель стремились сделать настоящее издание интересным для различных возрастных групп читателей, в нем помещены статьи различной степени сложности, которые можно использовать для углубления полученных на школьном уроке знаний, для подготовки докладов на заседаниях кружков юных химиков, при поступлении в различные высшие и средние учебные заведения.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

В. А. Крицман

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СВАНТЕ АРРЕНИУСА

«Главное, что внес в науку С. Аррениус,—это теория электролитической диссоциации и представление об энергии активации в химических реакциях. Эти его открытия относятся к числу таких, которые составляют базу современной химии». Так, крупнейший советский физикохимик, лауреат Ленинской, Государственных и Нобелевской премий, академик Н. Н. Семенов определил два основных достижения в многогранной научной деятельности С. Аррениуса.

Выдающийся шведский ученый был известен не только как химик. С. Аррениус написал много учебников, научных и научно-популярных книг и статей по различным отраслям знания: геофизике и космической физике, астрономии и биологии, физиологии, биохимии и медицине.

Один из основоположников советской биологической науки Н. К. Кольцов в предисловии к переводу на русский язык книги С. Аррениуса «Количественные законы в биологической химии» (1925) так представил читателям молодой Советской республики шведского ученого: «Автор настоящей книги — один из замечательнейших натуралистов нашего времени, подобно великим натуралистам старых времен, он интересуется самыми разнообразными проблемами естествознания и в каждой из них показывает себя прекрасным специалистом». Но путь к мировому признанию был для С. Аррениуса совсем не прост. И понадобились годы напряженной работы, твердость убеждений, настойчивость в достижении цели, беспримерное трудолюбие и громадная выдержка, чтобы сын скромного служащего университета в старинном шведском городе Упсале стал выдающимся ученым.

С. Аррениус родился 19 февраля 1859 г. Первым его учителем был студент-богослов, который своей строгостью и педантичностью вызвал у маленького ученика неприязнь к религии, сохранившуюся на всю жизнь. В гимназии С. Аррениус был одним из лучших учеников, особенно успешно занимался математикой и физикой. В 1876 г. он был принят в Упсальский университет. Уже через 2 года (на полгода раньше срока) С. Аррениус сдал экзамен на степень кандидата философии. (Степень кандидата и доктора философии в зарубежных университетах ранее присваивалась, в ряде случаев и в настоящее время, за работы в области естественных наук.) Однако обучение в Упсальском университете не могло его удовлетворить. Впоследствии С. Аррениус писал, что во время учебы в университете «никогда не слышал с кафедры ни

единого слова о менделеевской системе, а ведь ей было уже больше десяти лет... С физикой, которая была моим основным предметом, дело обстояло совсем плохо... тому, кто хотел овладеть искусством экспериментирования в области физики, не оставалось ничего иного, как покинуть старый университетский город, который, кроме того, был и моим родным городом». В 1881 г. С. Аррениус приехал в Стокгольм. Там он был принят на работу в Физический институт Академии наук. В 1882 г. С. Аррениус начал изучение электрической проводимости сильно разбавленных водных растворов электролитов.

К этому времени были опубликованы работы, в которых рассматривались физические свойства растворов.

Наиболее интенсивно изучение электрических свойств растворов началось во второй половине XIX в. В 1857 г. немецкий физик Р. Клаузиус опроверг представление своего знаменитого английского коллеги М. Фарадея, что в растворе электролита ионы прочно связаны в молекуле. По мнению Р. Клаузиуса, при тепловом движении молекул происходит их столкновение. В некоторых случаях сталкивающиеся молекулы распадаются на составные части. Эти части затем вновь соединяются.

Представления Р. Клаузиуса о диссоциации молекул электролита в растворе были развиты в исследованиях его соотечественника В. Гитторфа о подвижности ионов (1853–1859). В. Гитторф считал, что «возникновение ионов не должно являться результатом действия электрического тока, так как ионы электролита не могут быть связаны прочно в молекулах». И наконец, в 1875–1883 гг. были опубликованы работы немецких физиков Ф. Кольрауша и Р. Ленца, которые исследовали электрическую проводимость водных растворов солей и кислот различной концентрации. Ф. Кольрауш показал, что подвижность ионов в сильно разбавленном растворе постоянна и не зависит от природы электролита (закон «независимого движения ионов»).

Таким образом, к 1883 г. было установлено, что в растворах электролитов происходит постоянный обмен ионов и некоторые ионы



Сванте Аррениус
(1859–1927)

С. Аррениус — один из основоположников физической химии. Он автор теории электролитической диссоциации. Создал учение об изогидричности, разработал теорию гидролиза солей. Установил экзотермический характер большинства процессов диссоциации электролитов и зависимость скорости и полноты протекания этих процессов от температуры. Впервые объяснил сущность температурной зависимости скорости реакции, выдвинув представления об активных молекулах, число которых экспоненциально возрастает с ростом температуры. Ввел понятие энергии активации и вывел уравнение зависимости константы скорости реакции от фактора частоты столкновения молекул, температуры и энергии активации, ставшее одним из основных в химической кинетике (уравнение Аррениуса). Ряд работ посвятил эволюционной астрофизике.

С. Аррениус — лауреат Нобелевской премии (1903).

существуют в свободном состоянии. Но эти работы лишь создали предпосылки для возникновения теории электролитической диссоциации, так как они в основном были выполнены физиками и не использовались в химии. Только С. Аррениус разработал стройную теорию электролитической диссоциации.

Представления о диссоциации молекул электролита были сформулированы С. Аррениусом в докторской диссертации. С. Аррениус применил в этой работе понятие «коэффициент активности электролита» как отношение фактически присутствующих в растворе ионов к количеству ионов, которые могли бы существовать в растворе, если бы электролит был полностью расщеплен на простые электролитические молекулы.

По мнению Аррениуса, молекула соли расщепляется полностью, если предположить, что количество воды в растворе бесконечно велико. Анализируя экспериментальные данные, С. Аррениус пришел к выводу, что для разбавленных растворов электролитическая проводимость и реакционная способность электролитов в растворе зависят от количества содержащихся в нем ионов.

Диссертация Р. Аррениуса была опубликована в «Приложениях» к «Трудам Академии наук» в Стокгольме в 1883 г. В том же году С. Аррениус защитил эту работу и получил степень доктора философии. Теория С. Аррениуса была довольно скептически принята физиками и химиками в Упсальском университете; его диссертация не получила высшей оценки совета факультета. Это не позволяло С. Аррениусу стать доцентом университета и продолжить исследования. Чтобы реабилитировать свою работу, С. Аррениус не согласился с такой оценкой и послал ее на отзыв крупным европейским ученым-физикам и химикам, таким, как Р. Клаузиус, Л. Мейер, В. Оствальд, Я. Г. Вант-Гофф. Знаменитые физики и химики высоко отозвались о диссертации молодого автора. Более того, один из них – рижский профессор В. Оствальд увидел в теории С. Аррениуса интересное обоснование для проводимых им в то время работ. Поддержка В. Оствальда сыграла очень большую роль в дальнейшей деятельности С. Аррениуса. В конце 1884 г. С. Аррениус стал доцентом Упсальского университета. В 1884–1885 гг. он занимался исследованием зависимости электрической проводимости от вязкости растворов. В декабре 1885 г. С. Аррениус был направлен в трехлетнюю командировку для работы в лабораториях крупнейших европейских физиков и химиков. Зиму 1886 г. шведский ученый пробыл в Риге, где изучал совместно с В. Оствальдом электрическую проводимость водных растворов различных веществ. Эти исследования блестяще подтвердили основные положения докторской диссертации С. Аррениуса. «В памятных мне и любимых лабораториях политехникума я вместе с В. Оствальдом производил исследования, которые остались моими любимыми духовными детьми», – вспоминал С. Аррениус. Зимний семестр (1886–1887) шведский химик провел в старинном немецком университетском городе Вюрцбурге. Здесь он изучал электрическую проводимость газов и познакомился с крупнейшим впоследствии немецким физикохимиком В. Нернстом. В это время С. Аррениус прочитал статью Я. Г. Вант-Гоффа «Химическое равновесие в системах газов и разбавленных

растворов». Автор этой работы показал, что в большинстве случаев осмотическое давление (давление растворенного вещества) подчиняется газовым законам. Но для всех растворов электролитов осмотическое давление оказалось значительно бо́льшим, чем это можно было ожидать на основании газовых законов. Эта работа имела большое значение для развития теории электролитической диссоциации. В марте 1887 г. С. Аррениус направил Я. Вант-Гоффу письмо, в котором раскрыл физический смысл коэффициента, показывающего отношение между теоретическим и экспериментальным значениями осмотического давления и формально введенного Я. Вант-Гоффом в выражение для расчета осмотического давления. С. Аррениус показал, что этот коэффициент зависит от величины степени диссоциации молекул в растворе. В ответе С. Аррениусу Я. Вант-Гофф писал:

«Что касается Вашего замечания, что число ионов идет примерно в ногу со значениями *i*, то это следует из большинства известных мне случаев... Я чувствовал потребность выразить в этом ответе свой большой интерес к Вашим, я полагаю, весьма плодотворным мыслям». В конце 1887 г. была опубликована классическая работа С. Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ». В ней автор на основании анализа большого экспериментального материала сделал вывод: молекулы электролита диссоциируют в растворе на заряженные частицы (ионы).

Два основных положения были выдвинуты автором в этой статье: 1) закон Вант-Гоффа о равенстве газового и осмотического давления в одинаковых условиях применим для всех веществ, в том числе и для электролитов; 2) каждый электролит в водном растворе состоит частично из диссоциированных молекул, число которых при разбавлении раствора увеличивается. В очень сильно («бесконечно») разбавленных растворах имеются только диссоциированные молекулы. Причем степень электролитической диссоциации α можно определить по формуле $\alpha = \frac{M_v}{M_\infty}$, где M_v – молекулярная электрическая проводимость при рассматриваемой концентрации, M_∞ – электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора. Эти положения послужили основой теории электролитической диссоциации. «Самым убедительным доказательством правильности теории диссоциации с момента ее появления, – вспоминал позже С. Аррениус, – было хорошее совпадение значений α, вычисленных по электропроводимости и по точке замерзания, двум свойствам, которые кажутся совершенно независимыми друг от друга». После публикации этой статьи С. Аррениуса теория электролитической диссоциации была окончательно сформулирована.

В последующие два года С. Аррениус привел новые доказательства правильности положений теории электролитической диссоциации: обнаружил экзотермический характер диссоциации электролитов, определил теплоту диссоциации воды. В 1890 г. им была разработана теория гидролиза солей. На основании одного из основных положений теории электролитической диссоциации существования активных и неактивных молекул в растворе электролита С. Аррениус в 1889 г. предложил новую меру реакционной способ-

ности соединений – энергию активации. Введенное им в кинетику уравнение Аррениуса систематически применяется вот уже почти сто лет для изучения скорости и механизмов реакции.

В настоящее время каждый специалист по физической химии использует уравнение Аррениуса, которое в упрощенном виде можно записать:

$$k = A\bar{e}^{E/RT},$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, который, как считал Аррениус, определяется количеством соударений частиц (молекул, атомов) взаимодействующих веществ; $e^{-E/RT}$ – правая часть уравнения показательной функции (которую ранее называли экспоненциальной) – экспоненциальный множитель; E – энергия активации, необходимая для превращения всех молекул при определенной температуре в «активные», которые полностью реагируют с образованием конечных продуктов; T – температура реакции в градусах Кельвина.

Применение уравнения Аррениуса позволяет рассчитать на основании экспериментальных данных энергию активации реакции при различных температурах. Это очень важно для оценки возможности протекания при определенных условиях разнообразных конкретных реакций.

Таким образом, уже через два года после создания теории электролитической диссоциации ее положения оказали сильное стимулирующее действие на развитие химической кинетики.

Теория С. Аррениуса находила все больше сторонников главным образом среди молодых ученых, но многие химики резко выступили против этой теории. Противники теории электролитической диссоциации полагали, что электрический заряд не может резко изменить свойства атомов. Поэтому многие химики трактовали представления С. Аррениуса как попытку доказать, что в водных растворах электролитов присутствуют по существу свободные атомы частей электролитов. Они приписывали, например, С. Аррениусу утверждение, что в растворе хлорида натрия содержатся в свободном состоянии натрий и хлор. Происходило это потому, что атом считали абсолютно неизменным. Лишь дальнейшее развитие физики и химии показало правильность представлений С. Аррениуса.

Широкому распространению новой теории способствовали в большой степени работы С. Аррениуса, Я. Вант-Гоффа, В. Оствальда. Сделанные ими на основании теории электролитической диссоциации выводы о протекании реакций в растворах и страстная защита положений новой теории привлекли на их сторону довольно много химиков и физиков. Среди физиков теорию С. Аррениуса поддержали такие крупные ученые, как М. Планк, Л. Больцман, Я. Ван-дер-Ваальс.

Уже в начале 90-х годов XIX в. теория электролитической диссоциации нашла успешное применение в различных областях науки. В книге В. Оствальда «Научные основы аналитической химии» (1894) этот курс был изложен, исходя из теории электролитической диссоциации. На ее основе была создана также новая теория кислот и оснований, согласно которой кислоты характеризуются присутствием в их растворах ионов H^+, а основания – OH^-. От концентрации этих ионов зависит сила

кислоты и основания. Благодаря теории электролитической диссоциации получили дальнейшее развитие представления о гидролизе, диссоциации воды, действии индикаторов, а также вопросы биохимии (например, механизм действия на организм ядов).

Однако противники теории электролитической диссоциации, к которым относились крупные химики (Д. И. Менделеев, Д. П. Коновалов, Н. Н. Бекетов, Ф. М. Флавицкий в России, Г. Армстронг, С. Пикеринг и др. в Англии, М. Траубе и Е. Видеман в Германии, а также большинство шведских химиков), довольно серьезно возражали против некоторых положений теории С. Аррениуса.

И возражения их были достаточно обоснованными. Так, например, Д. И. Менделеев критиковал не только теорию электролитической диссоциации, но и чисто «физический» подход к пониманию природы растворов, не учитывающий химических взаимодействий. Рассмотрим эти выражения (в первую очередь Д. И. Менделеева) в свете достижений физической химии XX в.

1. Как показали исследования спирто-водных систем, сумма объемов воды и абсолютного (т. е. 100%) спирта больше объема их «смеси». Известно, однако, что сжатие жидкостей требует затраты значительной энергии, а при растворении спирта в воде оно происходит самопроизвольно.

2. Менделеев обратил внимание на изменение окраски некоторых веществ при их переходе из кристаллического состояния в раствор. Так, сульфат меди (II) бесцветный, в твердом безводном состоянии при растворении в воде образует раствор синего цвета.

В настоящее время известно, что это появление окраски вызвано изменением структуры энергетических уровней иона Cu^{2+} при переходе его в раствор и образовании комплексного соединения аквакомплекса $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$. Это подтверждается экспериментально при изучении спектров поглощения растворов.

3. При одинаковых условиях состав кристаллогидратов, полученных из растворов многих электролитов, постоянен, например: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и т. д. По мнению Менделеева, это говорит в пользу предположения, что в такой форме соединения могут существовать и в растворе.

В современной химии этот факт связывают с характерным для каждого иона координационным числом (или числами). Так, максимальное координационное число катиона Cu^{2+} равно 6 (оно вообще наиболее распространено в различных соединениях). В медном купоросе ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) вокруг Cu(II) координированы четыре молекулы воды (в плоскости) и две SO_4^{2-}-группы, пятая молекула воды здесь играет роль «мостика» между комплексами.

4. Известно, что при растворении веществ температура образующегося раствора может как уменьшаться (например, растворение NH_4Cl), так и расти (скажем, когда приливают серную кислоту в воду). Это, по мнению Менделеева, также свидетельствует о глубоких изменениях, происходящих при растворении веществ.

5. Однако самое главное состояло в том, что теория Аррениуса не объясняла причину распада вещества на ионы. «С принятием гипотезы Аррениуса, – писал Д. И. Менделеев, – становится необходимым

принять в растворе свободные ионы ..., происшедшими без видимой затраты энергии, необходимой для их разъединения».

Действительно, для растворения такого типичного электролита, как хлорид натрия, требуется затратить весьма значительную энергию на разрушение его кристаллической решетки – около 800 кДж на 1 моль (т.е. 58,5 г NaCl). В воде же этот процесс идет самопроизвольно. Откуда же взялась энергия на разъединение катионов и анионов в кристалле NaCl? Может быть, ее источником служит тепловое движение молекул воды? Допустим, для приготовления раствора была взята вода при температуре 20 °С. Известно, что потеря одним литром воды 4 кДж понижает температуру этого объема воды примерно на один градус. Выходит, при растворении 58,5 г NaCl в 1 л воды последняя должна превращаться в лед?! Однако ничего подобного не наблюдается в действительности.

Видимо, сам процесс растворения поставляет энергию, необходимую для разрушения связей в растворенном веществе.

6. По мнению Д. И. Менделеева, есть повод допускать в них (растворах. – *В. К.*) часть веществ в состоянии соединения (растворенного вещества с растворителем. – *В. К.*), а часть – в состоянии распадения, т. е. в состоянии диссоциации».

Мысль Д. И. Менделеева, что раствор содержит как свободные частицы растворителя и растворенного вещества, так и разнообразные соединения этих частиц, притом между свободными и «связанными» частицами существует обмен, в известном смысле подтвердилась впоследствии. Как установлено в XX в., молекула воды, гидратирующая ион Co^{2+}, пребывает в составе гидратной оболочки всего около 10^{-7} с, после чего она замещается другой молекулой воды.

Мы видим, таким образом, что и С. Аррениус, и Д. И. Менделеев были каждый по-своему правы, но их обоюдная правота выявилась после более тщательного изучения природы водных и неводных растворов в конце XIX – начале XX в.

По мере изучения природы водных и особенно неводных растворов становилось все яснее, что на основе положений теории электролитической диссоциации нельзя полностью раскрыть причины растворения и диссоциации электролитов, а также детально описать поведение ионов электролитов в растворе. Изучение химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, на которое не обращалось внимание в теории электролитической диссоциации, стало основной задачей гидратной теории растворов, разработанной Д. И. Менделеевым в 1880-х годах. Ученик Д. И. Менделеева, известный отечественный физикохимик В. А. Кистяковский писал в 1902 г.: «Теорию электролитической диссоциации очень часто противопоставляют так называемой химической теории растворов, или гидратной... Такое противопоставление, по нашему мнению, неправильно: в будущей, более полной теории растворов обе теории сольются; «гидратная» теория, указывая, что на растворы нельзя смотреть как на механические смеси..., может быть расширена и на область ионов, которые, подобно неразложенным молекулам, могут образовать гидраты».

Изучение неводных растворов вновь усилило интерес к концентрированным растворам, к которым

выводы теории растворов Я. Вант-Гоффа и теории электролитической диссоциации не были строго применимы. Исследование концентрированных растворов, в которых наблюдались химические взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, позволило «перебросить мост» между химической («гидратной») теорией растворов и теорией электролитической диссоциации. Химическая теория, рассматривавшая взаимодействие между компонентами раствора, получила широкое признание. Неводные растворы оказались очень удобным объектом для изучения влияния природы отдельных компонентов системы «растворитель–электролит» на образование среды, проводящей электрический ток. Проведенное в начале XX в. исследование неводных и концентрированных водных растворов сильных электролитов выявило ряд фактов, которые не могла объяснить теория электролитической диссоциации. Это происходило потому, что в теории С. Аррениуса не обращалось внимания на исследование действия электрических сил между зарядами ионов: сторонники теории электролитической диссоциации изучали сильно разбавленные растворы, в которых таким «междуионным» взаимодействием можно пренебречь.

В настоящее время изучение природы растворов успешно развивается, включая в себя наиболее важные положения как теории электролитической диссоциации, так и гидратной теории. Тем самым подтвердились предвидения Аррениуса, который в 1913 г. оценивал перспективы развития представлений о природе растворов. «Никакая теория,– писал С. Аррениус,– не может считаться абсолютно верной. Она может лишь приобретать большую или меньшую вероятность, и ее главная задача в том, чтобы действовать оплодотворяющим образом на развитие науки».

Эти слова написал уже не начинающий доктор философии, которому приходилось бороться за признание своих взглядов, а ученый с мировым именем, гордость Швеции.

Первым научным отличием С. Аррениуса было избрание его в 1895 г. почетным членом Германского электрохимического общества. Уже через год С. Аррениус становится ректором Высшей школы в Стокгольме. Научный авторитет С. Аррениуса был так велик, что много начинающих физикохимиков приезжали из других стран для работы в его лаборатории. В 1901 г. С. Аррениус был избран в Академию наук Швеции. С этого времени награды и почести начинают сыпаться на С. Аррениуса как из рога изобилия. Он избирается почетным членом многих шведских и иностранных академий и научных обществ, почетным доктором ряда университетов, в том числе таких всемирно известных, как Кембриджский и Оксфордский в Англии. В 1902–1903 гг. С. Аррениус был удостоен двух самых значительных наград в научном мире. Академия наук в Лондоне наградила его медалью Дэви, а спустя год Шведская Академия наук присудила С. Аррениусу Нобелевскую премию «в признание особого значения теории электролитической диссоциации для развития химии». Правда, уже в это время С. Аррениус по существу не занимался теорией электролитической диссоциации. С конца XIX – начала XX в. он главным образом

интересовался вопросами космической физики, астрономии, метеорологии, геофизики, биологии. К теории электролитической диссоциации С. Аррениус возвращается в основном на лекциях, которые его приглашали читать известнейшие научные общества и университеты США, Англии, Франции. В этих лекциях он показывал необходимость изучения истории возникновения и развития основных представлений и теории химии. «Многие, по-видимому, полагают, что новейшие научные данные тем ценнее, чем менее они зависят от прежних теорий в области химии. По моему мнению, это неправильно. Тот факт, что новые теоретические данные выросли на почве прежних общепризнанных идей, и является залогом их достоверности», отметил С. Аррениус во время чтения лекций в Калифорнийском университете (1904). В 1905 г. С. Аррениус был назначен директором нового Нобелевского физико-химического института в Стокгольме. Английский физикохимик Джеймс Уоркер писал о С. Аррениусе: «С момента его работы в Нобелевском институте жизнь его протекала очень спокойно. Из научного парня он превратился в Шведии в научного оратора, известного и уважаемого всеми классами народа... В Аррениусе не было ничего академического... Сам он был крепко сложенным, светловолосым, голубоглазым и румяным, настоящим сыном шведской сельской местности. По характеру он был открытым, великодушным и экспансивным человеком. В нем было много здоровой энергии, первобытной силы. У него были сильные симпатии и антипатии и под его врожденным добродушием и юмором таилась живущая драчливость, легко просыпавшаяся, когда затрагивались истина и свобода... Сванте Аррениус был так прост, так искренен, так человечен лично, что те, кто был к нему близок, всегда забывали великого мастера науки в веселом товарище и добром приветливом друге». Ученый-гуманист, С. Аррениус в годы первой мировой войны опубликовал книгу «Химия и современная жизнь», в которой писал: «Большинство свободных исследователей имеет мало желания подчинить свои работы... «империалистической системе», совершенно противоречащей духу времени».

В последние годы жизни С. Аррениус много времени уделял руководству различными научными обществами и Нобелевским институтом. Литературной работой ученый был вынужден заниматься лишь по ночам, что сильно отразилось на его здоровье. В конце 1925 г. у С. Аррениуса произошло кровоизлияние в мозг, а 2 октября 1927 г. после кратковременной болезни он скончался и был похоронен на родине в Упсале.

С. Аррениус внес большой вклад в развитие разных областей науки. Но главным итогом его многообразной деятельности оказалась теория электролитической диссоциации веществ в растворах. Эта теория стала основополагающей для многочисленных исследований свойств растворов, раскрытия особенностей протекания ионных реакций в химии (главным образом в неорганической и аналитической). Использование положений теории Аррениуса способствовало прогрессу в химической кинетике, коллоидной химии, биологической химии, биологии и в других областях науки.

Положения теории электролитической диссоциации — одной из са-

мых плодотворных химических теорий – лучший памятник выдающемуся шведскому ученому.

Жизнь Сванте Аррениуса – пример для молодых людей, желающих посвятить себя науке.

На долю замечательного шведского химика выпало немало испытаний: насмешки коллег и неверие в его силы, непризнание его любимого детища – теории электролитической диссоциации. С. Аррениус, воплотивший лучшие черты шведского национального характера: пытливый ум, золотые руки, справедливость, – сумел преодолеть все трудности и стал одним из основоположников новой науки – физической химии.

Г. П. Хомченко, И. Г. Хомченко

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Среди многообразия химических реакций можно выделить такие, которые протекают с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Эти реакции получили название *окислительно-восстановительных*.

Рассмотрим две химические реакции: растворение цинка и оксида цинка в соляной кислоте. При этом укажем степени окисления всех атомов, участвующих в реакциях:

$$\overset{0}{Zn} + 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} = \overset{+2}{Zn}\overset{-1}{Cl_2} + \overset{0}{H_2}$$

$$\overset{+2}{Zn}\overset{-2}{O} + 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} = \overset{+2}{Zn}\overset{-1}{Cl_2} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$$

Мы видим, что в первой реакции цинк изменил степень окисления с 0 до +2, а водород – с +1 до 0. Следовательно, эта реакция окислительно-восстановительная. Во втором процессе изменения степени окисления атомов не происходит, поэтому он не относится к окислительно-восстановительным.

Протекание окислительно-восстановительных реакций и, следовательно, изменение степени окисления атомов обусловлены переходом электронов от одних атомов к другим. Процесс отдачи электронов веществами называется *окислением*, например:

$$\overset{0}{Zn} - 2e^- = \overset{+2}{Zn}$$

При окислении степень окисления атомов увеличивается. Вещества, которые в ходе химической реакции отдают электроны, называются *восстановителями*. В приведенном выше примере восстановителем является металлический цинк.

Процесс приема веществами электронов называется *восстановлением*:

$$2\overset{+1}{H} + 2e^- = \overset{0}{H_2}$$

При восстановлении степень окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, уменьшается. Вещества, которые принимают электроны, называются *окислителями*. В приведенном примере окислителем является хлороводородная кислота HCl или водород в степени окисления +1 ($\overset{+1}{H}$).

В любой окислительно-восстановительной реакции есть вещества,

которые отдают и принимают электроны, т. е. процессы окисления и восстановления всегда сопутствуют друг другу. Возможны окислительно-восстановительные реакции, в которых участвует несколько окислителей или восстановителей, например:

$$2\overset{+1}{Ag}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O}_3 = 2\overset{0}{Ag} + 2\overset{+4}{N}O_2 + \overset{0}{O}_2$$

$$\overset{+3}{As}_2\overset{-2}{S}_3 + 22H\overset{+5}{N}O_3 = 2H_3\overset{+5}{As}O_4 +$$

$$+ 3\overset{+4}{S}O_2 + 22\overset{+4}{N}O_2 + 8H_2O$$

В первом примере $\overset{+1}{Ag}$ и $\overset{+5}{N}$ – окислители, $\overset{-2}{O}$ – восстановитель. Во втором примере $\overset{+3}{As}$ и $\overset{-2}{S}$ – восстановители, $\overset{+5}{N}$ – окислитель.

Все окислительно-восстановительные реакции обычно подразделяют на три типа:

1. *Межмолекулярные реакции:* степень окисления изменяют атомы, входящие в состав разных исходных веществ, например:

$$\overset{0}{Fe} + \overset{+2}{Cu}SO_4 = \overset{+2}{Fe}SO_4 + \overset{0}{Cu};$$

$$2H_2\overset{-2}{S} + \overset{+4}{S}O_2 = 3\overset{0}{S} + 2H_2O$$

2. *Внутримолекулярные реакции*: атомы, изменяющие степень окисления, входят в состав одного соединения (иногда это атомы одного элемента в разных степенях окисления), например:

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 = \overset{0}{N}_2 + 2H_2O; 2K\overset{+1}{Cl}\overset{-2}{O} =$$

$$= 2K\overset{-1}{Cl} + \overset{0}{O}_2$$

3. *Реакции диспропорционирования:* атомы одного и того же элемента в определенной степени окисления являются как окислителями, так и восстановителями, например:

$$2\overset{+1}{Cu}I = \overset{+2}{Cu}I_2 + \overset{0}{Cu};$$

$$\overset{0}{Cl}_2 + H_2O = H\overset{-1}{Cl} + H\overset{+1}{Cl}O$$

Реакции диспропорционирования характерны для веществ, содержащих атомы в промежуточных степенях окисления.

Окислительно-восстановительные реакции широко распространены в природе, они протекают в организмах человека, животных и растений. Важнейшие отрасли современной промышленности основаны на использовании этих процессов. Мы расскажем подробнее о роли окислительно-восстановительных реакций в технике и жизни.

Прежде всего следует рассмотреть производство серной кислоты, которая является важным продуктом химической промышленности.

Производство серной кислоты состоит из трех стадий: получение оксида серы (IV), окисление его в оксид серы (VI) и поглощение последнего серной кислотой.

Оксид серы (IV) получается путем обжига пирита (серного колчедана):

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Этот окислительно-восстановительный процесс осуществляется в присутствии твердых катализаторов.

Реакция окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI) является обратимой:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Чтобы увеличить выход продукта, для реакции берется избыток кисло-

рода. При температуре 450 °С выход обычно составляет более 95%.

Лишь последняя стадия производства – поглощение оксида серы (VI) концентрированной серной кислотой – не является окислительно-восстановительным процессом.

Процесс получения другого важного продукта – азотной кислоты – можно разбить на три основные стадии, каждая из которых основана на окислительно-восстановительной реакции:

окисление аммиака на платиновом катализаторе:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

окисление оксида азота (II) кислородом воздуха:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

поглощение оксида азота (IV) водой в присутствии избытка кислорода:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

Трудно переоценить значение металлов для экономики страны, а получение всех металлов из руд также основано на окислительно-восстановительных реакциях. Обычно руды состоят из кислородных или сернистых соединений, которые восстанавливают до свободного металла. В качестве восстановителей используют:

углерод в виде угля, кокса, например:

$$SnO + C = Sn + CO$$

оксид углерода (II):

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$$

водород:

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

активные металлы:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

Современная металлургия получает более 80 металлов и многочисленные сплавы на их основе.

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе процессов разрушения металлов под воздействием окружающей среды – коррозии металлов. Такому разрушению подвергаются практически все металлы, за исключением некоторых благородных (золото, платина, палладий). Коррозия металлов наносит огромные убытки экономике, поэтому очень большое значение имеют меры борьбы с этим нежелательным явлением. Они весьма разнообразны, а многие из способов защиты металлов также имеют в своей основе окислительно-восстановительные процессы. Например, оксидирование – создание на поверхности металла тонкой пленки его оксида под воздействием окислителей. Такая пленка неплохо предохраняет многие металлы (например, алюминий, магний, железо) от коррозионного разрушения.

Окислительно-восстановительные процессы часто осуществляются в целях получения энергии. Например, смесь паров бензина с воздухом поступает в двигатель внутреннего сгорания, сжимается поршнем и зажигается от запальной свечи (искры). Образующиеся в результате окисления топлива газы двигают поршень.

За счет огромного количества энергии, выделяемой при сжигании топлива, развивают сверхзвуковую скорость ракеты и поднимаются в воздух тяжелые летательные аппараты, мчатся автомобили. Главное требование, предъявляемое к топливу, – выделять при окислении максимальное количество теплоты.

Современное жидкое ракетное топливо – две жидкости, смеши-

ющиеся в камере сгорания. Одна жидкость окислитель, другая – восстановитель, т. е. топливо или горючее. Жидкости должны быть подобраны таким образом, чтобы реакция окисления горючего развивала достаточную тягу и вместе с тем отвечала условиям эксплуатации двигателя. Было предложено много различных комбинаций веществ, но широкое практическое применение получили несколько окислителей: жидкий кислород, азотная кислота и растворы оксидов азота в азотной кислоте. В качестве горючего применяются органические вещества (керосин), гидразин (N_2H_4), жидкий водород, бороводороды. Двигатели немецких ракет «Фау-2» работали на жидком кислороде и этиловом спирте. Ученые многих стран в десятках лабораторий мира ведут исследования различных видов топлива и предлагают новые сильные окислители.

Конечно, сильнейший окислитель фтор. С тех пор как научились его сжижать и перевозить, увеличилась его роль как окислителя горючего. Однако фтор имеет существенные недостатки – высокую реакционную способность, низкую температуру кипения и очень большую токсичность: фтор поражает дыхательные пути и вызывает тяжелые ожоги на коже. Поэтому фтор как окислитель может эксплуатироваться только в смеси с жидким кислородом (до 30% фтора). Жидкий фтор для ракетных двигателей впервые предложен в 1932 г. Ф. А. Цандером (СССР), а смеси жидких кислорода и фтора – другим советским ученым, В. П. Глушковым в 1933 г.

В качестве горючего исследуется применение легких металлов: лития, бериллия, алюминия и др.

Окислительно-восстановительные процессы протекают и в химических источниках электрического тока: гальванических и топливных элементах, аккумуляторах.

Окислительно-восстановительные реакции сопровождают многие процессы, осуществляемые в легкой промышленности и в различных сферах быта: горение газа в кухонной плите, приготовление пищи, стирку, чистку предметов домашнего обихода, изготовление обуви, парфюмерных и текстильных изделий и т.п.

Зажигаем ли мы спичку, смотрим ли на сверкающий в праздничном небе причудливый фейерверк – все это окислительно-восстановительные процессы.

Вещества, обладающие окислительными свойствами, используют для отбеливания и дезинфекции. Например, если требуется окислить на поверхности изделия какое-либо легко разрушающееся вещество, то можно применять пероксид водорода H_2O_2. Он является сильным окислителем, так как способен разлагаться с выделением атомарного кислорода: $H_2O_2 = H_2O + O$.

Разбавленные растворы пероксида водорода используют для полоскания горла и промывания ран, он служит для отбеливания шелка, меха и других подобных изделий. С его помощью реставрируют старинные картины, при создании которых художники использовали в качестве белой краски свинцовые белила ($PbCO_3$). Со временем при действии содержащихся в воздухе следов сероводорода картины темнели, так как свинцовые белила превращались в черный сульфид свинца. Промывая старые картины пероксидом водорода, сульфид переводят в белый сульфат:

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O,$$

и потемневшие картины обновляются – становятся вновь яркими.

Ввиду безвредности в слабых концентрациях для организма пероксид водорода применяют в пищевой промышленности для отбеливания шоколада, оболочек в производстве сосисок и колбас и других изделий.

Еще один распространенный окислитель – перманганат калия $KMnO_4$ – также обладает дезинфицирующим действием. Этот препарат широко применяется в медицине и как окислитель – во многих производственных процессах и в химических лабораториях.

До сих пор мы рассматривали примеры окислительно-восстановительных процессов, связанных с деятельностью человека. Окислительно-восстановительные реакции чрезвычайно распространены и в природе.

Весь окружающий нас мир можно рассматривать как гигантскую химическую лабораторию, в которой ежесекундно протекают химические реакции, в основном окислительно-восстановительные. Эти реакции связаны с превращениями соединений азота, фосфора, углерода, кислорода и других химических элементов. Окислительно-восстановительные реакции играют большую роль в биохимических процессах: дыхании, обмене веществ, нервной деятельности человека и животных. Проявление различных жизненных функций организма связано с затратой энергии, которую наш организм получает из пищи в результате окислительно-восстановительных реакций.

Итак, можно сказать, что процессы окисления и восстановления наиболее распространенные и одни из наиболее важных химических реакций в природе, жизни и технике.

Г. П. Хомченко, И. Г. Хомченко

ЭЛЕКТРОДЫ И ПОТЕНЦИАЛЫ

Важным разделом современной химии является *электрохимия*, которая изучает процессы, протекающие на границе металлов с жидкостями или газами. В этих процессах обязательно должны участвовать заряженные частицы – ионы и электроны. Электрохимия имеет большое практическое значение: получение и очистка металлов, нанесение защитных покрытий, изготовление металлических копий, получение ряда химических веществ (щелочи, хлора и многих других), построение химических источников тока – все это основано на электрохимических процессах. Мы расскажем о важнейших начальных понятиях электрохимии, знание которых будет основой для изучения и понимания различных электрохимических явлений.

Электроды. Электродом в электрохимии называют такую систему, в которой токопроводящее вещество помещено в раствор или расплав электролита либо в газ. В качестве токопроводящего материала может быть использован твердый металл (в виде кусочка, пластины, проволоки, порошка, монокристалла), жидкий металл (ртуть, расплавы металлов, амальгамы – сплавы ртути), различные

соединения (оксиды, карбиды и др.), неметаллические материалы (уголь, графит и др.), полупроводники.

Простейший пример электрода — металл, помещенный в водный раствор соли этого металла; его принято называть *электродом 1-го рода*. Рассмотрим такой пример: медная пластинка погружена в раствор сульфата меди (II). Соль в водном растворе диссоциирует на ионы:

$$CuSO_4 \rightleftarrows Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

При погружении пластинки в раствор могут происходить два процесса: переход атомов меди с поверхности металла в раствор (процесс окисления):

$$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$$

и восстановление ионов металла:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Обычно оба эти процесса протекают одновременно, но скорость одного из них в начальный момент больше. Очень быстро (за доли секунды) скорости обоих процессов выравниваются, и устанавливается равновесие между ионами металла в растворе и металлом:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$$

Таким образом, если на электрод не оказывать внешних воздействий, то он представляет собой равновесную систему.

К электродам 1-го рода относятся все системы типа $Me^{z+} + ze^- \rightleftarrows Me$ (где Me — какой-либо металл, z — заряд ионов этого металла), а также системы с амальгамными электродами; амальгама (раствор металла в ртути) — ионы металла. Например, амальгама цинка — ионы цинка:

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn(Hg)$$

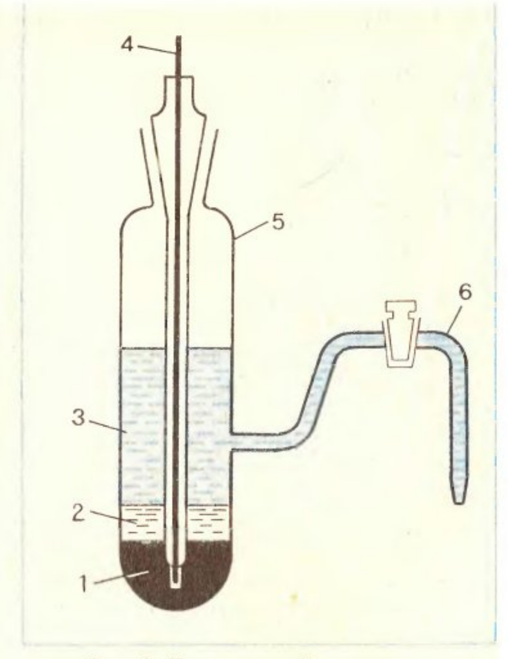


Рис. 1. Каломельный электрод:
1 — ртуть, *2* — каломель, *3* — раствор хлорида калия, *4* — металлический контакт, *5* — стеклянный сосуд, *6* — солевой мостик

Существуют и другие типы электродов. Если на металл нанести слой его труднорастворимой соли или оксида и поместить в раствор, содержащий ионы этой соли (для оксида — ионы OH^-), то данная система будет *электродом 2-го рода*. Например, серебро, покрытое пленкой хлорида серебра AgCl и помещенное в раствор хлорида калия, представляет собой *хлорсеребряный электрод*. В такой системе устанавливается равновесие:

$$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

Распространенным электродом 2-го рода является *каломельный электрод*, изображенный на рис. 1. Для изготовления такой системы в стеклянный сосуд наливают ртуть

(*1*), на нее помещают хлорид ртути (*2*) Hg_2Cl_2 (каломель) и заливают раствором хлорида калия (*3*). К измерительной системе электрод присоединяют металлическим контактом (*4*), который опускают в ртуть. В каломельном электроде устанавливается равновесие:

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2\,Hg + 2\,Cl^-$$

Расскажем еще об одном типе электродов. Некоторые материалы (платина, графит) получили название *инертных*, так как они не могут посылать свои ионы в раствор. Такие материалы используют для создания *окислительно-восстановительных* или *редокс-электродов*. Например, платиновая пластинка, погруженная в раствор, содержащий сульфат железа (II) и сульфат железа (III). В этой системе ионы Fe^{2+} будут подходить к инертному металлу и отдавать ему электроны:

$$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$$

Ионы Fe^{3+}, подходя к металлу, будут принимать от него электроны:

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

На таком электроде устанавливается равновесие:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

Сам инертный материал электрода в равновесной системе принимает лишь косвенное участие – служит проводником электронов.

В окислительно-восстановительном равновесии на электроде может участвовать и большее число частиц. Например, если платиновый электрод погрузить в подкисленный раствор перманганата калия, то установится равновесие:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

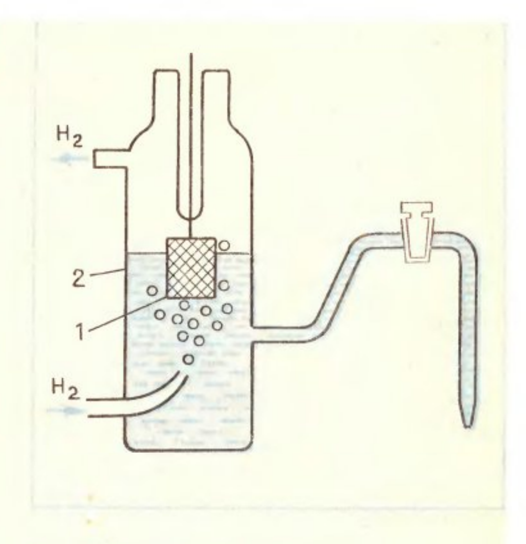


Рис. 2. Водородный электрод:
1 – платина, *2* – раствор кислоты

Особым видом окислительно-восстановительных электродов являются *газовые электроды*, в которых одним из активных веществ служит газ. Пример газового электрода – *водородный электрод*: платина, опущенная в раствор, содержащий ионы водорода H^+ (раствор кислоты), через который пропускается газообразный водород (рис. 2). Суммарное равновесие на таком электроде выражается упрощенной схемой:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$$

Рассмотрим более подробно эту схему. Молекулярный водород, проходя через жидкость, растворяется и подходит к поверхности платины (1). На поверхности металла происходит распад молекулы на атомы и их адсорбция (закрепление на поверхности). Адсорбированные атомы водорода $H_{адс}$ ионизируются:

$$H_{адс} - e^- \rightarrow H^+,$$

а ионы водорода, принимая электроны, переходят в адсорбированное состояние:

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{адс}$$

Таким образом, более полно равновесие в водородном электроде выражается схемой

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_{адс}(Pt) \rightleftarrows H_2$$

или упрощенно

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$$

Все упомянутые типы электродов представляют собой окислительно-восстановительные системы, хотя такое название (окислительно-восстановительные электроды) носит лишь часть из них. Так, в системе

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$$

восстановленной формой, или *восстановителем,* является металл медь, а *окисленной формой,* или *окислителем,*– ионы меди Cu^{2+}.

В системе $AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$ окисленная форма – AgCl, а восстановленная – $Ag + Cl^-$; в водородном электроде ионы водорода – окисленная форма, газообразный водород – восстановленная и т. д.

Часто в электрохимической практике используют *стандартные электроды,* например стандартный водородный. Работа этих электродов протекает при *стандартных условиях*: температуре 298 К (25 °С), давлении 101 325 Па (или 760 мм рт. ст., или 1 атм) и концентрации всех компонентов в растворе 1 моль/л.

Потенциал. Из курса физики известно, что *электрический потенциал* – это работа по перемещению единичного положительного заряда из данной точки пространства в бесконечность. Каждый электрод обладает каким-то электрическим потенциалом. Абсолютное значение потенциала электрода определить нельзя. Можно лишь сравнивать потенциалы различных электродов друг с другом. Для этого надо два электрода объединить в *электрохимическую цепь*. Для этого металлические части соединяются проводником, а растворы электролитов, в которые они погружены, – стеклянной трубкой, заполненной раствором электролита (обычно хлорида калия). Эту трубку называют *электролитическим ключом* или *солевым мостиком*. Она обеспечивает ионную проводимость между растворами. Таким образом возникает замкнутая цепь или *гальванический элемент*, который показан на рис. 3.

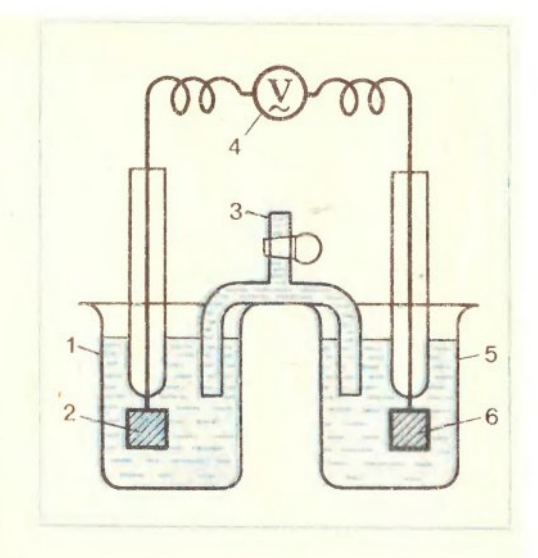


Рис. 3. Электрохимическая цепь или гальванический элемент:
1, 5 – растворы солей металлов, *2, 6* – металлические пластинки, *3* – проводник, *4* – вольтметр

Разность электрических потенциалов двух электродов в такой цепи называют *электродвижущей силой цепи* – ЭДС (в физике чаще ис-

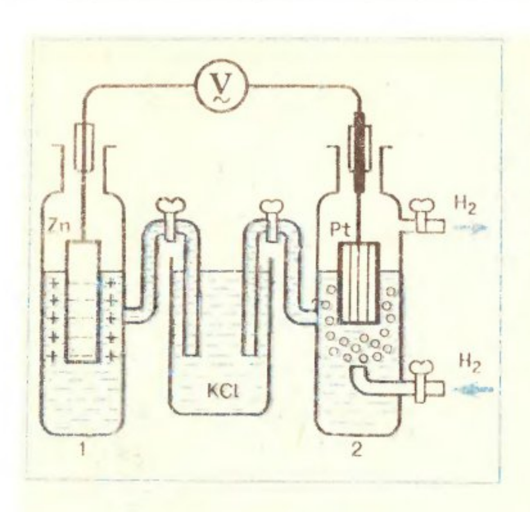


Рис. 4. Электрохимическая цепь со стандартным водородным электродом:

1 – стандартный водородный электрод, *2* – исследуемый электрод, *3* – электролитический ключ

пользуют термин «напряжение»). Значение ЭДС может быть измерено, что позволяет сравнивать потенциалы электродов друг с другом. Обычно в качестве электрода, относительно которого определяют потенциалы всех систем, используют стандартный водородный электрод. Его потенциал условно принимают равным нулю.

Таким образом, *электродным потенциалом* называют ЭДС электрохимической цепи – гальванического элемента, составленного из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода. Такая цепь изображена на рис. 4. Электродный потенциал обычно обозначают буквой *E*.

Электрод, относительно которого производится измерение потенциала, называется *электродом сравнения*. Кроме водородного, в качестве электродов сравнения используют хлорсеребряный, каломельный и некоторые другие. Во всех случаях потенциал электрода сравнения принимается равным нулю. Можно перейти от одной шкалы потенциалов к другой. Например, стандартный потенциал цинкового электрода по водородной шкале равен –0,76 В, а потенциал хлорсеребряного электрода – +0,22 В (по той же шкале). Следовательно, потенциал цинкового электрода по шкале хлорсеребряного электрода будет равен: –0,76 – 0,22 = = –0,98 В.

Измерение электродных потенциалов. Точно измерить электродный потенциал достаточно трудно, так как необходимо, чтобы в процессе измерения не нарушалось равновесие на электродах. По этой причине невозможно получить точное значение *E* с помощью обычного вольтметра: если мы замкнем цепь, используя вместо проводника вольтметр, то в ней начнет протекать довольно большой ток, который нарушит равновесие на электродах. Для измерения можно использовать специальные вольтметры с высоким входным сопротивлением (более 10^{12} Ом). При включении в цепь такого прибора протекающий ток слишком мал для оказания существенного влияния на электродное равновесие.

Можно измерить электродный потенциал компенсационным методом, который легко реализуется экспериментально. Измерительная схема приведена на рис. 5. Вначале при помощи ключа подключают эталонную цепь с известной разностью потенциалов $E_{эт}$. Перемещая ручку отградуированного переменного сопротивления *R*, добиваются нулевого тока в цепи (по микроамперметру), которому соответствует сопротивление $R_{эт}$. Подключив за-

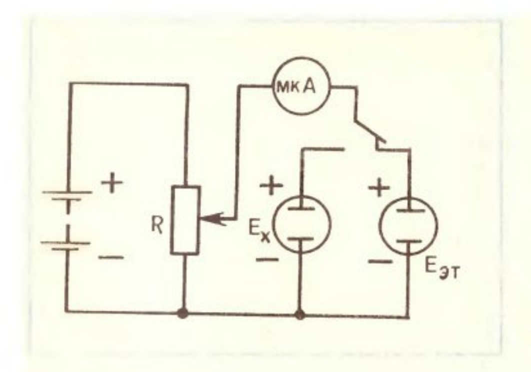


Рис. 5. Схема измерения электродного потенциала компенсационным методом:
Б – источник тока, *R* – переменное сопротивление, *М* – микроамперметр, *В* – переключатель, $E_{эт}$ – эталонная цепь, E_x – исследуемая цепь.

тем в цепь ячейку E_x, также находят величину сопротивления R_x, при которой ток в цепи равен 0. Электродный потенциал находят по соотношению

$$E_x = \frac{E_{эт}\ R_x}{R_{эт}}$$

Полученное значение потенциала соответствует истинному, так как оно измерено при отсутствии тока в цепи.

Стандартный электродный потенциал – это потенциал электрода при стандартных условиях, его обозначают символом E^0. Эти потенциалы определены для многих окислительно-восстановительных систем и обычно приводятся в химических справочниках. Если электроды (например, металлические электроды 1-го рода) расположить в порядке возрастания потенциала, то мы получим таблицу, называемую *рядом стандартных электродных потенциалов*. Этот ряд часто называют рядом напряжений, однако этот термин устарел и его лучше не использовать. Ряд стандартных электродных потенциалов изображен на рис. 6.

При помощи ряда стандартных электродных потенциалов можно характеризовать некоторые химические свойства металлов. Например, его применяют для выяснения, в какой последовательности восстанавливаются ионы металлов при электролизе, а также при описании других свойств металлов.

Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов. Как следует из этого ряда, металлический литий – самый сильный восстановитель, а золото – самый слабый. И наоборот, ион золота Au^{3+} – самый сильный окислитель, а ион лития Li^+ – самый слабый.

Каждый металл в ряду стандартных электродных потенциалов обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из

Электрод																				
Окисленная форма	Усиление окислительных свойств →																			← $-n\bar{e}$
	Li^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	$2H^+$	Cu^{2+}	Hg_2^{2+}	Ag^+	Pt^{2+}	Au^{3+}	
Восстановленная форма	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	2Hg	Ag	Pt	Au	$+n\bar{e}$ →
	Усиление восстановительных свойств →																			
E^0, В	−3,04	−2,92	−2,87	−2,71	−2,36	−1,66	−1,18	−0,76	−0,74	−0,44	−0,25	−0,14	−0,13	0,00	0,34	0,79	0,80	1,20	1,50	

Рис. 6. Ряд стандартных электродных потенциалов в водных растворах

растворов их солей. Однако это не означает, что вытеснение обязательно происходит во всех случаях. Например, алюминий вытесняет медь из раствора хлорида меди (II) $CuCl_2$, но практически не вытесняет ее из раствора сульфата меди (II) $CuSO_4$. Это объясняется тем, что хлорид-ион Cl^- быстро разрушает защитную поверхностную пленку на алюминии, а сульфат-ион SO_4^{2-} практически не разрушает ее.

Все металлы, имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, т.е. стоящие в ряду до водорода, вытесняют водород из разбавленных кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств (например, из HCl или разбавленной H_2SO_4) и растворяются в них. Однако есть и исключения. Например, свинец практически не растворяется в серной кислоте. Это обусловлено образованием на поверхности металла защитной пленки труднорастворимого сульфата свинца $PbSO_4$, который затрудняет контакт металла с раствором кислоты. Поэтому можно сделать вывод, что пользоваться рядом стандартных электродных потенциалов следует с учетом всех особенностей рассматриваемых процессов.

И. Г. Хомченко

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Всем хорошо известно: если в воде растворить кислоту, то раствор приобретает определенные свойства. Например, он будет окрашивать индикаторы метиловый оранжевый и лакмус в красный цвет. Мы назовем такой раствор *кислым*. Если же в воде растворить щелочь, то мы получим *щелочной* раствор, который окрасит метиловый оранжевый в желто-оранжевый цвет, а лакмус – в синий.

Можно ли количественно оценить кислотные и щелочные свойства растворов? Оказывается, можно. Удобнее всего это сделать, пользуясь величиной, которая в химии называется *водородным показателем*. Его обозначают символом pH (читается «пэ аш»). Водородный показатель легко вычислить, если известна концентрация ионов водорода в растворе c_{H^+}, выраженная в молях ионов H^+ на 1 л раствора (моль/л). Тогда

$$pH = -\lg c_{H^+}, \qquad (1)$$

т.е. водородный показатель – это десятичный логарифм концентрации ионов водорода со знаком «минус».

Можно решить и обратную задачу: рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе (в моль/л) по известному значению pH:

$$c_{H^+} = 10^{-pH} \qquad (2)$$

Термин «водородный показатель» был введен в 1909 г. датским химиком Сёренсеном. Буква «p» – первая буква слова potens – математическая степень, H – символ водорода.

Иногда по аналогии с водородным показателем применяют гидроксильный показатель pOH. По определению

$$pOH = -\lg c_{OH^-}, \qquad (3)$$

где c_{OH^-} – концентрация гидроксид-ионов в растворе (в моль/л).

Прежде чем мы скажем о значениях, которые может принимать pH в растворах, надо сделать небольшое отступление и остановиться на некоторых свойствах воды. В воде, а также в водных растворах всегда выдерживается определенное соотношение между ионами водорода H^+ и гидроксид-ионами OH^-: чем больше первых, тем меньше последних и наоборот. Установлено, что при определенной температуре произведение концентраций этих ионов есть величина постоянная, т. е.

$$K_В = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} \qquad (4)$$

Константа $K_В$ называется *ионным произведением воды*. При температуре 22 °C $K_В = 10^{-14}$.

Теперь, воспользовавшись представлением об ионном произведении воды, можно легко рассчитать значение водородного показателя чистой воды. Итак, известно, что вода в незначительной степени диссоциирует на ионы:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Из этого уравнения следует, что в воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов должны быть одинаковыми, т. е. $c_{H^+} = c_{OH^-}$. Учитывая уравнение (4), получаем:

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = c_{H^+} \cdot c_{H^+} = K_В = 10^{-14}$$

или

$$c_{H^+} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Водородный показатель равен:

$$pH = -\lg c_{H^+} = -\lg 10^{-7} = 7$$

Таким образом, в чистой воде значение водородного показателя равно 7. Водная среда с таким значением pH называется *нейтральной*. Легко показать, что гидроксильный показатель в такой среде также 7.

Если водный раствор кислый, то в нем концентрация ионов водорода будет больше c_{OH^-}, поэтому pH станет меньше 7. В щелочных растворах $c_{OH^-} > c_{H^+}$, поэтому pH больше 7. Шкала pH от 0 до 14 приведена на рис. 7.

Как измеряют pH? Проще всего это сделать, используя специальные индикаторные бумажки, пропитанные так называемым универсальным индикатором. Такую бумажку надо смочить исследуемой водой или раствором, а затем сравнить цвет индикатора с цветной шкалой. Этот метод позволяет определять водородный показатель с точностью до 0,5–1 pH. Разработаны и выпускаются промышленностью индикаторные бумажки, позволяющие делать определения с точностью 0,2 pH. Однако, чтобы умело ими пользоваться, нужен большой опыт,

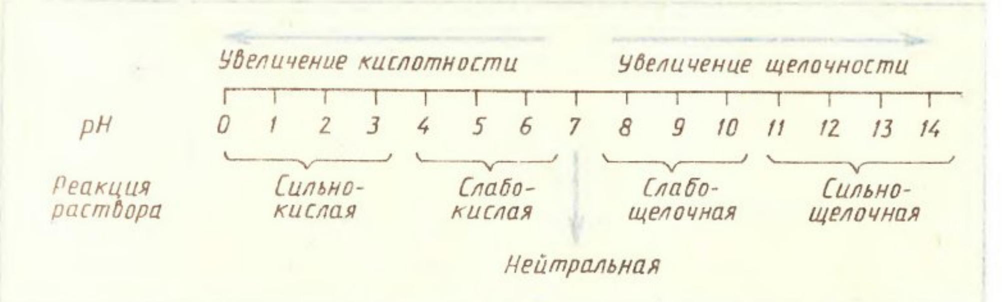


Рис. 7. Шкала pH в водных растворах

так как на воздухе цвет индикатора очень быстро меняется во времени.

Разработан ряд наборов для определения водородного показателя. Все эти наборы основаны на калориметрическом принципе, т. е. на сравнении окраски раствора с добавленным в него индикатором с окраской контрольных растворов. Например, в нашей стране выпускается промышленностью и получил широкое распространение набор Н. И. Алямовского, предназначенный для измерения pH в сельскохозяйственных объектах. Этот набор позволяет провести измерения с точностью 0,1–0,2 единицы pH.

Наиболее точным методом определения pH является использование электронных приборов pH-*метров* или *иономеров*. На рис. 8 показана принципиальная измерительная схема. В стакан с исследуемым раствором (*1*) погружают два электрода, входящие в комплект pH-метра: стеклянный электрод (*2*) и хлорсеребряный электрод сравнения (*3*). Электроды соединены с измерительным прибором (*4*). Не рассматривая подробно принцип работы электродов, отметим лишь, что электрический сигнал с них поступает в pH-метр, который построен по принципу вольтметра с большим электрическим сопротивлением: он измеряет разность потенциалов между электродами. Эта разность потенциалов связана с водородным показателем. Шкала прибора отградуирована в единицах pH. Электронные pH-метры позволяют измерять водородный показатель с точностью до 0,01–0,1.

Показатель pH имеет важное значение в различных областях науки, техники, сельского хозяйства, экологии, повседневной жизни человека. Покажем это на примерах.

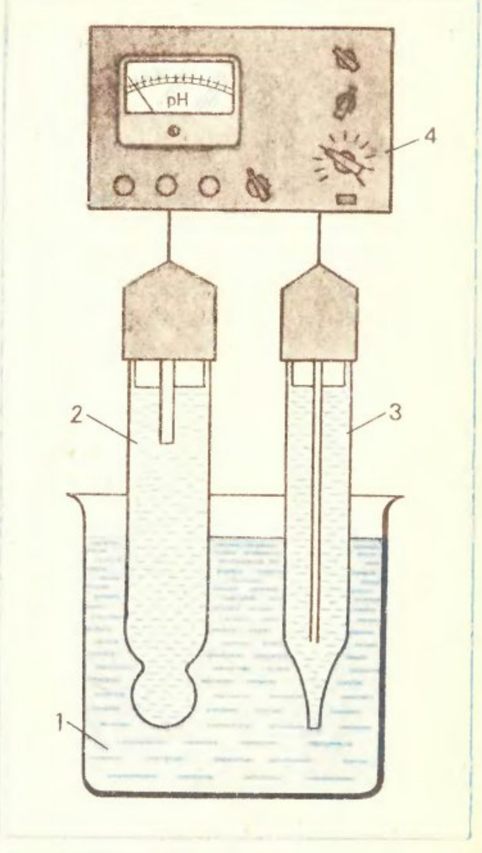


Рис. 8. Схема измерения водородного показателя электронным методом:
1 – исследуемый раствор, *2* – стеклянный электрод, *3* – хлорсеребряный электрод, *4* – pH-метр

Пищеварительная функция человека обусловлена действием желудочного сока на поступаемые в организм питательные вещества. Желудочный сок должен иметь pH 1,7, а отклонение в бóльшую или меньшую сторону приводит к нарушению системы пищеварения.

Контроль pH часто проводят в сельском хозяйстве. Например, для садоводства наилучшей является

почва с pH 5–6. При других значениях pH почву приходится подкислять или подщелачивать.

Если измерить водородный показатель в реке, озере или пруде, населенных рыбами и водными растениями, то он будет иметь значение в пределах от 5 до 9. В более кислых или щелочных средах водные обитатели жить уже не смогут.

Значение pH – один из важных показателей, используемых специалистами в области *экологии* при контроле за окружающей средой. Например, атмосферные осадки должны иметь определенное значение pH (обычно от 5 до 6,8). В зонах скопления промышленных предприятий, выделяющих вредные газы (углекислый газ CO_2, хлороводород HCl, сернистый газ SO_2 и др.), происходит значительное поглощение этих веществ атмосферной влагой. В результате выпадают кислотные дожди (pH может быть равен 2–3), которые являются причинами нежелательных явлений.

Эти примеры показывают, насколько важно уметь определять водородный показатель, а также регулировать его. Поддерживать значения pH в определенном интервале помогают *буферные растворы* – растворы, имеющие определенное значение pH, которое незначительно изменяется при разбавлении, концентрировании или добавлении небольших количеств кислот и оснований.

Буферным действием обладают растворы, содержащие слабую кислоту и ее соль или слабое основание и его соль. Например, широко используется для поддержания pH ацетатный буфер, содержащий уксусную кислоту CH_3COOH и ее натриевую или калиевую соль CH_3COONa или CH_3COOK. Эти соли – сильные электролиты, т. е. находятся в растворе в виде ионов: ацетат-иона CH_3COO^- и катиона натрия или калия.

Предположим, что мы в раствор добавим немного сильной кислоты, т. е. ионов H^+. При этом эти ионы будут связываться с ацетат-ионами из соли в слабую уксусную кислоту:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH,$$

т. е. сильная кислота как бы заменяется на слабую. В этом случае pH существенно не меняется.

При добавлении в раствор немного щелочи, например $NaOH$, гидроксид-ионы щелочи взаимодействуют со слабой уксусной кислотой:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O,$$

т. е. ионы OH^- связываются в слабый электролит – воду, и pH также меняется незначительно.

Наконец, если к ацетатному буферу добавить воды, то соотношение между концентрацией H^+ и OH^- также практически сохраняется, так как уменьшение концентрации H^+ при разведении компенсируется увеличением степени диссоциации уксусной кислоты. Например, значение pH ацетатного буфера, в котором концентрации компонентов равны 0,1 моль/л, составляет 4,63. Если раствор разбавить в 100 раз (0,001 моль/л), то pH увеличится всего на 0,1 и будет равен 4,73.

Для регулирования pH в химии применяются также аммиачный буфер (гидроксид аммония NH_4OH и хлорид аммония NH_4Cl), карбонатный буфер (смесь кислот и средних солей – $NaHCO_3$ и Na_2CO_3), фосфатный буфер (Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4) и др.

Цейтлин Г. М.

ИОНИТЫ

Ионитами называют вещества или материалы, способные к обмену ионов при соприкосновении с растворами электролитов.

Ионный обмен является обратимым процессом, протекающим между двумя веществами, одно из которых, как правило, твердое, а другое находится в растворе. Поэтому ионный обмен является гетерогенным процессом.

Иониты состоят из каркаса-матрицы, несущего заряд (фиксированные ионы), и противоположно заряженных подвижных ионов (противоионов), компенсирующих этот заряд (рис. 9). В зависимости от природы матрицы различают неорганические и органические иониты, которые составляют следующие группы: 1) природные иониты – алюмосиликаты (цеолиты, бентониты); 2) искусственные иониты, получаемые химической обработкой, например сульфированием природных продуктов: углей, целлюлозы, лигнина; 3) синтетические ионообменные полимеры. Последняя группа является наиболее важной и в виде различных продуктов (твердые нерастворимые иониты, ионитовые мембраны, растворимые полиэлектролиты) находит широкое применение, поскольку эти иониты, называемые иногда неправильно ионитовыми смолами, имеют высокие эксплуатационно-технические качества с разнообразием физических и химических свойств.

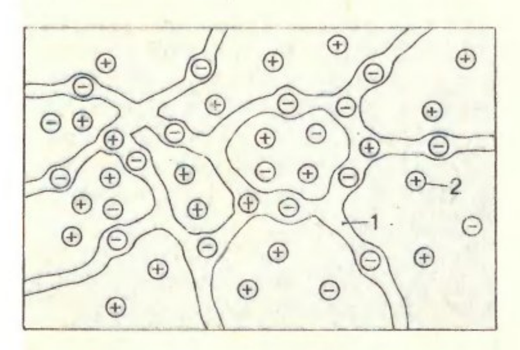


Рис. 9. Схематическое изображение структуры ионита:
1 – матрица – пространственная сетка с фиксированными на ней ионами, *2* – противоионы

История применения ионитов относится к прошлому веку, когда в 1850 г. англичанин Д. Т. Уэй обнаружил у некоторых твердых веществ способность обменивать ионы. При пропускании дистиллированной воды через стеклянную цилиндрическую колонну, заполненную землей и сульфатом аммония, в фильтрате, т. е. в том растворе, который вытекал из колонны, к своему удивлению, ученый обнаружил не соль аммония, а сульфат кальция. Таким образом, роль ионита сыграла почва, которая уловила ионы аммония, выделив вместо них в водный раствор соли кальция. Однако это наблюдение не послужило толчком для развития исследований ионитов. Лишь гораздо более поздние события привели к сосредоточению внимания исследователей на этом весьма важном направлении химической технологии полимеров.

В 1955 г. соотечественники Уэя Адамс и Холмс обнаружили, что синтетические полимеры (они их по аналогии с природными продуктами назвали смолами) при наличии в структуре функциональных групп определенного строения обладают ионообменными свойствами.

Большой вклад в развитие исследований в области химии и химической технологии синтетических ионитов и теорию ионного обмена внесли русские и советские ученые, такие, как В. А. Чернов, К. К. Гедройц, А. Д. Зелинский, М. С. Цвет, М. М. Дубинин, В. П. Никольский, Б. В. Ласкорин, Е. Б. Тростянская, А. Б. Даванков и многие другие.

Суть ионного обмена сводится к обмену противоиона, перешедшего в раствор, с которым контактирует ионит, на одноименно заряженные ионы, находящиеся в растворе.

В зависимости от того, какие ионы электролитов поглощаются из растворов, различают три основные группы ионитов: катиониты, аниониты и амфотерные иониты (полиамфолиты).

Катионитами называются полимеры, способные поглощать из растворов электролитов положительно заряженные ионы (катионы) и обменивать их в эквимолекулярных количествах на другие положительные ионы. Катионы представляют собой полимерные кислоты. Реакция катионного обмена может быть представлена следующей схемой:

$$RSO_3^- H^+ + NaCl \rightleftarrows RSO_3^- Na^+ + HCl$$

Здесь R обозначает полимерный каркас, группа $-SO_3^-$ – фиксированный ион.

Анионитами называют полимеры, которые способны поглощать из растворов отрицательно заряженные ионы (анионы) и обменивать их на другие анионы. Аниониты представляют собой полимерные основания. Реакция анионного обмена может быть представлена следующей схемой:

$$RNH_3^+ OH^- + HCl \leftrightarrows$$
$$\rightleftarrows RNH_3^+ Cl^- + H_2O$$

Амфотерные иониты, называемые также полиамфолитами, содержат в молекуле как кислотные, так и основные группы и в зависимости от условий могут проявлять себя либо как катиониты, либо как аниониты. Как уже отмечалось, необходимым условием для осуществления ионного обмена является диссоциация ионогенных групп (т. е. групп, за счет которых и происходит ионный обмен) ионитов. Различают сильнокислотные и слабокислотные катиониты. К сильнокислотным относятся катиониты с сильно диссоциированными кислотными группами, такими, как сульфокислотные (RSO_3H). Диссоциация сильнокислотных катионитов возможна в щелочных, нейтральных и кислых средах. Поэтому они способны обменивать свои подвижные катионы в любой из этих сред.

К слабокислотным относят катиониты, содержащие слабодиссоциированные кислотные группы, например карбоксильные (R – COOH).

У слабокислотных катионитов диссоциация карбоксильных групп в сильнокислотных средах подавлена. Поэтому они способны к обмену ионов только в нейтральных и щелочных растворах.

Как мы уже упоминали, катионы диссоциируют в воде на малоподвижный анион (макроанион, поскольку он представляет собой множество анионов, фиксированных на полимерной матрице) и подвижные катионы:

$$R\,An^- \vdots H^+ \text{ или } R\,An^- \vdots Kt^+,$$

где An – фиксированный ион, Kt – катион.

Катиониты, у которых все неподвижные ионы представляют собой ионы водорода, обозначаются как H-катиониты или H-форма ка-

тионита. Если же ионы водорода замещены на какой-нибудь катион металлов (солевая форма ионита), применяются соответствующие обозначения солевой формы, например Na-катионит или Na-форма катионита.

Соответственно различают сильноосновные, среднеосновные и слабоосновные аниониты.

К сильноосновным (иногда называемым также высокоосновным) анионитам относятся такие, которые содержат четвертичные аммониевые группы, четвертичные фосфониевые группы. Сильноосновные аниониты способны к ионному обмену в кислой, нейтральной и щелочной среде.

К слабоосновным анионитам относят такие, которые содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы. Диссоциация этих групп подавлена в щелочных средах. Поэтому они способны к обмену ионов только в кислых и нейтральных средах.

Различают еще среднеосновные аниониты, которыми служат продукты, содержащие функциональные группы, имеющиеся как в слабоосновных, так и в сильноосновных анионитах, т. е. первичные, вторичные, третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые основания.

Амфотерные аниониты, называемые иногда также полиамфолитами, занимают промежуточное положение между катионитами и анионитами. В структуре амфотерных ионитов содержатся как кислотные, так и основные группы. Поэтому в зависимости от условий они могут проявлять себя либо как катиониты, либо как аниониты. И наконец, любой из ионитов (катионит, анионит, амфотерный ионит) может содержать одинаковые функциональные группы (например, только сульфокислотные) или различные группы (например, сульфокислотные и карбоксильные). Первые иониты называют монофункциональными, а вторые – полифункциональными. Поэтому все амфотерные иониты являются полифункциональными.

Понятно, что форма ионита также играет существенную роль, поскольку от этого зависят условия соприкосновения раствора электролита с ионитом. Обычно их используют в виде зерен неправильной формы или в виде сферических гранул. Применение гранул сферической формы предпочтительнее, поскольку в этом случае обеспечивается наименьшее сопротивление потоку жидкости в колоннах, значительно сокращаются потери ионита.

Все иониты характеризуются комплексом физико-химических свойств.

Важнейшей характеристикой ионитов является величина их обменной емкости. Полная обменная емкость определяется числом миллимолей (величина, в 1000 раз меньшая, чем моль) ионообменных групп, содержащихся в 1 г сухого ионита (ммоль/г).

Различают два основных метода определения емкости: статический и динамический. Статическую обменную емкость определяют, заливая ионит определенным объемом раствора, и выдерживают до установления равновесия. Динамическая обменная емкость определяется путем пропускания раствора, из которого извлекаются те или иные ионы, через колонку, заполненную ионитом, до тех пор, пока извлекаемые ионы не появятся в фильтрате (или говорят, до их «проскока»).

Процесс ионного обмена являет-

ся равновесным. Равновесное значение обменной емкости зависит от pH среды, температуры, концентрации раствора и т. д. Поэтому величина обменной емкости для данного ионита не является постоянной величиной.

Одним из важнейших свойств ионитов является набухаемость.

Как нам уже известно, полимерные иониты не растворяются в воде и органических растворителях, но обладают способностью набухать в них. Иными словами, при соприкосновении с растворами, из которых необходимо удалить те или иные ионы, ионит увеличивается в объеме. Благодаря этому раствор лучше проникает в ионит (ведь это же полимер, функциональные группы которого распределены во всей массе вещества!), соприкасается с его функциональными группами, расположенными внутри матрицы, что обеспечивает лучшее извлечение ионов из раствора.

Степень набухания ионита в растворе зависит от свойств ионита и состава раствора. Большинство ионитов не растворяется вследствие сшивания (образования трехмерной, т. е. пространственной, структуры) макромолекулярного каркаса. Это приводит к образованию продукта, набухаемость которого зависит от степени сшивания: чем она выше, тем меньше набухает полимер. Набухание зависит также от концентрации ионогенных групп в ионите, от концентрации и pH раствора, из которого извлекаются ионы.

Области практического использования ионитов зависят от их проницаемости, которая определяется пористостью продуктов, регулируемой в процессе их получения. Различают иониты макропористой и гелевой структуры. Макропористые иониты мало набухают, однако благодаря развитой поверхности они очень активны, их удельная поверхность составляет 20 000 – 130 000 $м^2/кг$, в то время как для ионитов гелевой структуры она не превышает 5000 $м^2/кг$. Диаметр пор макропористых ионитов составляет 20–100 нм.

Замечательным свойством ионитов, во многом обеспечившим их широкое применение, является их селективность, которая определяется типом ионогенных групп, количеством поперечных связей в трехмерной структуре, размером пор и составом раствора, находящегося в контакте с ионитом. Оказывается, иониты обладают способностью выборочно (как говорят, селективно) извлекать ионы или группы ионов из растворов. Свойство ионитов выбирать из раствора ионы по своему «вкусу» зависит от типа ионогенных групп, их способности к диссоциации, набухаемости и размера пор, состава раствора, из которого должны быть извлечены ионы. Как правило, селективность ионита возрастает с увеличением заряда иона. Так, например, ионы Fe^{3+} улавливаются сильнее, чем Mg^{2+}. В случае же ионов одинакового заряда способность избирательно извлекать ионы возрастает с увеличением радиуса иона. Для катионов, содержащих сульфогруппы, характерен ряд, в котором каждый следующий ион извлекается в меньшей степени, чем предыдущий:

$$Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ >$$
$$> K^+ > Na^+ > Li \text{ и}$$
$$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} >$$
$$> Cu^{2+} > Zn^{2+}, Mg^{2+}$$

Способность извлекать аниониты на сильноосновном анионите, содер-

жащем четвертичные аммониевые группы, уменьшается в следующей последовательности:

$$SO_4^{2-} > I^- > NO_3^- > CrO_4^{2-} > Br^- > CSN^- > Cl^- > F^-$$

Применение ионитов зависит от их специфических свойств. Например, для работы в агрессивных средах нужны химически стойкие иониты. Это качество ионитов определяется по их устойчивости в условиях термогидролиза. Иониты, используемые в процессах получения ядерного горючего, в производстве радиоактивных металлов, для очистки радиоактивных сточных вод и водоподготовки в реакторах, должны отличаться радиационной стойкостью. Механическая прочность ионитов во многом определяется продолжительностью их службы, поскольку происходит измельчение за счет истирания зерен друг о друга, о поверхность емкостей, в которых они находятся, при движении растворов с извлекаемыми ионами.

Чем выше прочность ионита, тем медленнее он измельчается и дольше служит.

Для применения ионитов чрезвычайно важно, что их можно использовать многократно. После того как установилось равновесие, что свидетельствует о бесполезности дальнейшего применения ионита для извлечения данного иона, ионит подвергают регенерации, т.е. превращают его функциональные группы в «первоначальный вид». Для этого катиониты обрабатывают раствором кислоты, а аниониты – раствором щелочи. Представим себе, что регенерации необходимо подвергнуть катионит, содержащий сульфогруппы, после того как он «работал» на улавливании Na^+. Тогда воздействие, скажем, соляной кислоты на ионит приводит к обратному его переходу из Na-формы в H-форму:

$$RSO_3^- Na^+ + HCl \rightleftarrows RSO_3^- H + NaCl$$

Промышленность производит иониты не только в виде зерен или гранул, о которых мы уже говорили. Довольно часто удобно использовать иониты, изготавливая из них тонкие пленки-мембраны, толщина которых в набухшем состоянии составляет 0,7–0,8 мм. Такие пленки либо целиком состоят из ионита (гомогенные мембраны), либо представляют собой смесь с полимерами, обычно используемыми для изготовления пленочных материалов, например с хорошо нам всем знакомым полиэтиленом (гетерогенные мембраны). И наконец, в последние годы научились получать волокна и ткани, обладающие ионообменными свойствами. В отличие от обычных тканей, получаемых, например, из полимеров или хлопка, шерсти, шелка (природных полимеров), ионитовые ткани содержат различные функциональные группы ($-SO_3H$; $-NH_2$ и др.).

Применение ионитов

За годы, прошедшие после получения ионитов, они завоевали широкое признание как материалы, пригодные для использования в различных отраслях народного хозяйства. Иониты широко используют для очистки воды, вредных стоков промышленных предприятий, сахарного сиропа, для извлечения и очистки важных лекарств, в качестве катализаторов, т.е. ускорителей большого числа химических реакций, в сельском хозяйстве. В настоящее время применение ионитов настолько ши-

роко, что нет смысла перечислять все те области, где они уже используются или могут быть использованы. Давайте лучше познакомимся подробнее с наиболее важными областями их применения.

Очистка воды. Проблема чистой воды становится все более острой проблемой современности. Вода не только нужна человеку для обеспечения его жизни, но без нее не обойтись ни в одной отрасли промышленности. Человечество испытывает нужду в воде, когда громадные водоемы морей и океанов используются лишь в очень ограниченной степени. Дело в том, что не всякая вода годна к употреблению. Природная вода всегда содержит примеси, в ней растворены различные соли. Когда вода содержит большое количество солей кальция и магния, она называется жесткой. В жесткой воде плохо мылится и напрасно расходуется мыло. Ведь мыла – это натриевые (иногда калиевые) соли органических кислот. Они реагируют с растворимыми в воде веществами, образуя нерастворимые соли. При стирке эти нерастворимые соли осаждаются на тканях, делая их хрупкими и постепенно их разрушая. Однако накипь, нежелательная даже в чайнике, делается настоящим бичом, а иногда причиной взрывов при «питании» жесткой водой паровых котлов тепловых электростанций. Особенно большие трудности возникают при питании прямоточных паровых котлов с высокими параметрами пара (высокая степень сжатия и температуры). В них испаряется вся вода, проходящая по нагревательным трубам, и, значит, на их стенки осядут все соли, а не только соли кальция и магния. Наличие накипи резко снижает теплопередачу от труб к воде. Трубы не успевают отдавать теплоту воде и перегреваются, прочность их падает, они раньше выходят из строя. Слой накипи всего в несколько миллиметров снижает коэффициент полезного действия котла на 10%. Поэтому установлены нормы допустимого содержания солей жесткости в питательной воде для котлов.

В настоящее время доказано, что наиболее эффективными методами очистки воды являются методы, связанные с использованием ионитов.

Процесс умягчения воды заключается в более или менее полном удалении из нее ионов кальция и магния на основе следующих реакций:

$$2\,RSO_3^-\,Na^+ + Ca^{2+}\,SO_4^{2-} \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows (RSO_3)_2\,Ca + Na_2^+\,SO_4^{2-}$$
$$2RSO_3^-\,Na^+ + Mg^{2+}\,SO_4^{2-} \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows (RSO_3)_2\,Mg + Na_2\,SO_4^{2-}$$

Для умягчения воды в нашей стране используют в основном сульфокатиониты марок КУ-1, КУ-2, КУ-5. Для очистки воду пропускают через слой катионита в Na-форме, находящийся в специальной колонне с дренажным устройством. После обнаружения солей жесткости (титрованием) в воде, выходящей из колонки (проскок), поток воды, подлежащей очистке, переключают на другую колонку. Катионит, через который произошел проскок, ставят на регенерацию, пропуская через него раствор поваренной соли.

Кроме удаления солей жесткости, важной задачей является частичное или полное обессоливание воды. Проблема частичного обессоливания решается тогда, когда получают питьевую воду из сильно засоленной. В этом процессе в отличие от процесса умягчения, когда

удаляются лишь катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, нужно удалять и анионы. Поэтому поток воды, подлежащей обессоливанию, последовательно пропускается сначала через слой катионита, а затем через слой анионита.

Для частичного обессоливания сильно засоленной воды, с тем чтобы ее можно было использовать для питья, надо, чтобы иониты обладали некоторыми особыми свойствами. Они не должны выделять в раствор токсичных веществ или веществ, придающих воде неприятный привкус или запах.

Во многих технологических процессах требуется полное удаление солей из воды. Например, вода содержит в качестве примеси кремниевую кислоту. При использовании такой воды для питания котлов тепловых электростанций рабочий пар попадает из котла в турбину, причем туда же попадает и растворенная кремниевая кислота. При этом лопатки рабочего колеса турбины загрязняются, становятся шероховатыми. Нарушается обтекаемая форма лопаток, и коэффициент полезного действия всей турбины резко падает.

Для полного обессоливания воды используют обычную систему фильтров. Вода проходит сначала катионит первой ступени, например КУ-2, затем анионит марки ЭДЭ-10П. После этого поток воды поступает на катионит КУ-2 второй ступени, а после него проходит через анионит ЭДЭ-10П второй ступени.

Но проблема очистки воды от солей с целью ее технологического использования является лишь частью задачи. А ведь очистка сточных вод промышленных предприятий является одной из главных задач, позволяющих решить проблему окружающей нас природы. Конечно, главным «поставщиком» вредных веществ в водоемы служит химическая промышленность. Попадая в реки и озера, вредные вещества, содержащиеся в воде, уходящей с химических, нефтяных, коксохимических заводов, уничтожают всех обитателей водоемов, в первую очередь рыбу.

Иониты успешно используют для очистки сточных вод промышленных предприятий от фенола, солей металлов, таких, как свинец, ртуть, мышьяк, цианистых веществ и др. И наконец, говоря об очистке воды, нельзя не сказать о той роли, которую играют и будут играть иониты в процессе опреснения морской воды. Эта задача особенно важна для моряков. Чем больше запас воды на корабле, тем более длительное время он может находиться в плавании, не заходя в порты. А как это важно для нашего траулерного флота! Ведь траулеры уходят на промысел в открытый океан далеко от берегов, и возвращение в порт за пополнением запасов пресной воды для них является напрасной тратой времени. На некоторых кораблях уже налажено обессоливание морской воды с помощью ионообменных мембран.

Применение ионитов в пищевой промышленности. Одной из важных областей использования ионитов является применение их для очистки соков в производстве сахара. Дело в том, что в соке сахарной свеклы содержатся примеси – растворимые неорганические соли, а также органические кислоты и красящие вещества. Для очистки от этих вредных веществ обычно используют известь и оксид углерода (IV). Однако после такой обработки в соке все еще содержится много примесей,

препятствующих полному выделению кристаллического сахара. При этом более 10% сахара остается в патоке и около 6–8% теряется в процессе производства. Для очистки свекловичный сок пропускают через слой сильнокислотного катионита КУ-2 в Н-форме, который извлекает катионы (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и др.). После этого раствор проходит через слой слабоосновного анионита АН-1 в ОН-форме. При этом удаляются сильнодиссоциированные кислоты и красящие вещества. И наконец, проходя через слой сильноосновного анионита ЭДЭ-10П, раствор освобождается от слабодиссоциированных веществ. Такая обработка приводит к улучшению кристаллизации сахара и увеличивает выход готового продукта на 10%. Иониты широко используют в производстве дрожжей, фруктовых соков, желатины, глицерина, глюкозы и других продуктов.

С помощью ионитов можно варьировать солевой состав и кислотность молока. В производстве сгущенного молока, какао и кофе со сгущенным молоком они способствуют интенсификации производства, сохранению и улучшению вкуса.

Применение ионитов для извлечения металлов. При переработке некоторых цветных металлов на определенных стадиях получают малоконцентрированные растворы, из которых металлы можно извлекать с помощью ионитов. А сколько ценнейших металлов – меди, никеля, кобальта, цинка – теряется с отходящими водами электролизных цехов и предприятий, получающих металлы! В таких стоках безвозвратно теряются многие тонны драгоценных металов. Скажем, содержание никеля в отходящих водах никелевого комбината колеблется в пределах 30–800 г/м^3. В отходах ювелирных фабрик содержатся благородные металлы: золото, серебро, платина. Их тоже с успехом извлекают иониты. При этом степень извлечения близка к 100%! Вот где сказывается способность ионитов избирательно улавливать тот или иной металл. Иониты некоторых марок способны извлекать, например, только золото, «пропуская» все остальные элементы. Ведутся опыты по извлечению золота даже из морской воды. Во всяком случае, первая колонна с ионитом, проплавав длительное время в океане, уловила несколько граммов золота. Пока такой способ добычи драгоценного метала дорог, но ведь потребности человечества растут, а природные кладовые небеспредельны. Нельзя не отметить также применение ионитов для извлечения редких и рассеянных элементов, которые содержатся в некоторых рудах в очень малом количестве. Например, молибден, вольфрам в медных рудах. И здесь иониты надежно помогают человеку.

Применение ионитов в медицине. Потребление ионитов в медицине и медицинской промышленности с каждым годом все более увеличивается. Известно, что хранение крови является весьма трудной задачей. Для увеличения сроков хранения крови, взятой у доноров, ее пропускают через слой катионита в Na-форме. При этом Ca^{2+} извлекается, а в кровь из катионита переходит Na^+. Медицинская промышленность широко применяет иониты для извлечения и очистки некоторых лекарств. Нам всем хорошо знакомы такие антибиотики, как стрептомицин, пенициллин, биомицин, тетрациклин. Однако мало кто знает, что для их производства, вы-

деления и очистки используют иониты. Последние с успехом применяют и в производстве таких лекарственных средств, как кодеин, хинин и др.

Блестящим достижением наших ученых явилось создание ряда ионитов, селективно извлекающих токсичные вещества из крови человека, и применение их в медицинской практике. В случае необходимости ток крови больного человека направляется в колонку с ионитом, после прохождения которой кровь, освобожденная от вредных примесей, возвращается в организм. Таким образом уже удалось спасти и вернуть к полноценной жизни многих людей. Можно с уверенностью сказать, что успехи химиков в области создания новых ионитов позволят еще шире использовать их на службе здоровья человека.

Применение ионитов в сельском хозяйстве. Удобрения, которые вносятся в почву, далеко не полностью попадают по назначению, т. е. доходят до растений. Они вымываются дождями и грунтовыми водами, их трудно хранить, они не полностью усваиваются растениями. Иониты и здесь приходят на помощь. Известно, что в процессах питания важное значение имеет обмен ионов, происходящий между растворами солей в почве и клетками растений. Иониты же могут содержать в своем составе все элементы (азот, фосфор, калий, кальций, железо, марганец, бор и др.), необходимые для роста и питания растений. Содержание азота во многих ионитах не уступает содержанию этого элемента в таком известном удобрении, как селитра. Но иониты не вымываются из почвы водой (они ведь не растворяются, а только набухают в растворителях!). Опыты показывают, что внесение ионитов в почву приводит к существенному приросту урожая. При этом можно использовать отходы производства ионитов и иониты, уже бывшие в работе.

Мы назвали только наиболее важные области применения ионитов. А сколько еще удивительных результатов можно ждать в этой молодой, но бурно развивающейся области химии!

ПЯТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

А. Л. Бескин

АЗОТ

Вряд ли ученые конца XVIII – начала XIX в., изучавшие свойства нового элемента – азота, думали, что примерно через 200 лет химики, да и не только они, но и физики, биологи, астрофизики столкнутся с азотом, постигая самые сокровенные тайны жизни и мироздания. Своим названием азот обязан выдающемуся французскому ученому Антуану Лорану Лавуазье, который возродил полузабытый термин, полагая, что он в переводе с древнегреческого означает «безжизненный». Такое название, по мнению Лавуазье, должно было подчеркивать основное свойство газообразного азота, непригодного для жизни и горения. Однако впоследствии стало известно, что термином «азот» пользовались еще средневековые алхимики для таинственной зашифровки названия «философского камня».

Уже многие современники Лавуазье считали название нового элемента не очень удачным. Так, известный химик Ж. А. Шапталь предложил переименовать азот в «нитроген» (образующий селитру). При этом он справедливо отмечал, что термин «безжизненный» больше подходит к сильно ядовитым веществам, чем к газу азоту. От «нитроген» образованы и названия многих соединений азота, этому названию мы обязаны и символом азота – N. Кстати, во Франции еще долгое время употребляли для обозначения азота символ Az.

Честь открытия азота принадлежит шотландскому профессору ботаники и врачу Даниелю Резерфорду (1749–1819). В период своей учебы в Эдинбургском университете Резерфорд увлекся химией, чему способствовало его знакомство с увлекательными экспериментами одного из самых замечательных химиков своего времени – Джозефа Блэка (1728–1799). Д. Блэк проявлял особый интерес к изучению свойств газов; кстати, именно он одним из первых указал на сложный состав воздуха, что противоречило принятым в то время представлениям.

Под руководством Блэка молодой Резерфорд написал диссертацию «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе» (от английского слова mephitic – удушливый). В простом опыте было показано, что после горения свечи в замкнутом объеме закрытого сосуда и поглощения щелочью углекислого газа остается некий «мефитический воздух», в котором свеча не горит, а мышь гибнет. Как нетрудно догадаться, этим «мефитическим воздухом» являлся газообразный азот. Судьба сыграла с Даниелем Резер-

фордом интересную шутку: будучи впоследствии профессором ботаники, он вошел в историю науки за свою университетскую работу как ученый-химик.

Практически одновременно с Резерфордом «мефитический воздух» получили англичане Г. Кавендиш и Дж. Пристли, а также швед К. В. Шееле. Все эти ученые подробно исследовали «мефитический воздух». А Кавендишу удалось даже осуществить синтез азотной кислоты из воздуха. Но все первооткрыватели «мефитического воздуха» объяснение природы происходящих химических превращений искали в теории «флогистона», господствовавшей в химии того времени. Именно поэтому они считали, что особые свойства открытого ими газа обусловлены его насыщением «флогистоном» в процессе горения свечи.

После работ Лавуазье, сокрушивших теорию «флогистона», стало ясно, что «мефитический воздух» – простое вещество, получившее знакомое нам название.

Парадоксально, что именно азоту – элементу, имеющему громадное значение для жизнедеятельности растений и организмов, Лавуазье приписал «безжизненные» свойства. Важность азота для жизни просто трудно переоценить; замечательный русский ученый Д. Н. Прянишников подчеркивал, что «нет жизни без азота, ибо он является непременной составной частью белков».

Большинство организмов используют азот в виде соединений (рис. 5) (т. е. связанный), а содержащийся в воздухе молекулярный азот действительно практически инертен. Впрочем, не будь газообразный азот так инертен, то жизнь на Земле или вообще бы не существовала, или существовала бы в другой форме: ведь тогда в воздухе происходило бы постоянное образование оксидов азота, а затем и азотной кислоты.

По современным данным, азот занимает пятое место по распространенности во Вселенной: из каждых 100 000 атомов 15 являются атомами азота. Космологи считают азот в числе первых появившихся во Вселенной элементов.

Однако по распространенности на Земле азот находится всего-навсего в конце второй десятки элементов (в земной коре азота всего 0,04%, причем основная его часть сосредоточена в атмосфере $4 \cdot 10^{15}$ т). Зато в живой природе азот уступает только водороду, кислороду и углероду; например, из каждых 100 000 атомов человеческого тела 2440 принадлежат азоту. Азот является составной частью наиважнейших органических веществ (в том числе нуклеиновых кислот и белков). Да и практически во всех лекарственных препаратах неотъемлемой частью являются соединения азота. Вот так «безжизненный» элемент!

Атом азота имеет структуру наружного электронного слоя $2s^2 2p^3$, что обусловливает способность его находиться при образовании соединений в нескольких степенях окисления: от -3 до $+5$. У азота имеется два стабильных изотопа: N_{14} (99,635%) и N_{15} (0,365%), а также неустойчивые радиоактивные изотопы N_{12}, N_{13}, N_{16}, N_{17}.

Среди соединений азота особое значение имеют азотная кислота и аммиак. Широко применяются и соли азотной кислоты (нитраты) прежде всего как удобрения, а также в производстве пороха, взрывчатых веществ, катализаторов и фотоматериалов.

Все большую популярность завоевывают синтетические полимеры

(капрон, нейлон, неорганический каучук и др.), неотъемлемой частью которых является атомный азот. А в последние годы громадное значение в технике приобрели нитриды некоторых металлов (например, титана, циркония, тантала, ниобия, гафния, молибдена и некоторых других). Такие соединения образуются при действии газообразного азота или азотсодержащих газов на металлы или их оксиды. Получаемые материалы обладают значительной химической стойкостью (даже при очень больших температурах), имеют высокие твердость и прочность. Поэтому нитриды с успехом применяют для изготовления огнеупорных материалов, для получения специальных защищающих высокотемпературных покрытий. Кроме того, их часто вводят в специальные стали и сплавы для повышения эксплуатационных характеристик (например, сопротивления износу).

Особое место среди нитридов занимает нитрид бора (BN). Из него изготавливают специальные сверхтвердые материалы, по твердости конкурирующие с самим алмазом. Из нитрида бора получают многие уникальные материалы: полупроводники, электроизоляторы, абразивы, материалы для защиты от ядерного облучения.

Однако и сам азот оказался полезным в некоторых отраслях техники: жидкий азот применяют в современной технике низких температур, в металлургии широко используют газообразный азот для создания инертных сред.

Инертность газообразного азота объясняется наличием в его молекуле тройной химической связи $N \equiv N$. По сравнению со всеми двухатомными молекулами эта тройная связь в азоте наиболее прочная. В природе разрыв этих связей происходит во время грозовых разрядов, при этом образуются первоначально оксиды азота, а затем и слабоконцентрированная азотная кислота (оксиды азота соединяются с каплями дождя). Это путь связывания азота в природе и выделения его в почву. На один гектар попадает 5–15 кг связанного азота.

Издавна существует и другой способ введения азота в почву для повышения урожайности. Его также выработала сама природа, а осуществляется он с помощью специальных микроорганизмов. Правда, наши предки не догадывались о причинах высоких урожаев при использовании травопольной системы земледелия, но опыт посезонного чередования посевов злаковых и бобовых культур практиковали широко. И лишь в прошлом веке стало известно, что на корнях бобовых культур образуются клубеньки, содержащие микроорганизмы, фиксирующие газообразный азот. Причем эти микроорганизмы дают значительную прибавку азота – 50–150 кг на гектар.

В природе постоянно происходит круговорот азота. Процесс этот очень сложный, имеет много стадий, но упрощенно его можно представить так: соли азотной кислоты усваиваются из почвы растениями; с растительной пищей азот переходит в организм животных и людей; затем он снова выводится в почву с продуктами жизнедеятельности, гниения и разложения; кроме того, азот частично переходит в атмосферу, откуда рассмотренными выше способами опять попадает на землю. Далее процесс повторяется. Однако в ходе круговорота количество связанного азота в почве умень-

шается, и растения начинают ощущать его недостаток. Это приводит к низкой урожайности, а порой и просто к гибели всего урожая (рис. 5).

Недостаток соединений азота успешно восполняется введением азотных удобрений. В начале прошлого века в качестве удобрения стали применять селитру ($NaNO_3$), которую добывали из уникального месторождения в Чили. Только лишь с разработкой этого месторождения ученые связывали возможность повышения урожаев, а постепенное сокращение запасов селитры привело к печальным прогнозам о скором наступлении продовольственного кризиса.

Но химия смогла заменить природную селитру искусственными азотными удобрениями. Вообще способы получения искусственной селитры были известны издавна. Однако поскольку источников связанного азота чрезвычайно мало, а содержание азота в них составляет всего несколько процентов, то все эти способы давали лишь ничтожные количества азотсодержащих соединений. Это притом, что вокруг в буквальном смысле витал азот в виде основной составляющей атмосферного воздуха.

Многие химики-экспериментаторы пытались получить соединения связанного азота из воздуха, но все их попытки были неудачны. Лишь к концу XIX–началу XX в. удалось создать два промышленных способа фиксации азота: цианамидный и дуговой. Интересно, что научной основой цианамидного способа послужили результаты работы замечательного шведского химика Шееле, опубликованные еще в 1775 г., а прообразом дугового способа явились знаменитые опыты Кавендиша (1781). Более ста лет понадобилось химии, чтобы превратить лабораторный опыт в промышленную технологию!

При цианамидном способе нагревали карбид кальция в атмосфере азота:

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$

Полученный цианамид кальция мог успешно использоваться в качестве удобрения.

Дуговой способ заключался в пропускании электрического тока через воздух, при этом практически моделировались процессы, происходящие в атмосфере при грозовом разряде (азот окислялся).

В XX в. начинается интенсивное строительство заводов для производства соединений азота. Но все же затраты на такое производство были очень высоки, что объяснялось несовершенством технологии. Основная часть энергии вообще затрачивалась впустую.

Принципиально новое решение проблемы фиксации азота было найдено незадолго до первой мировой войны. Речь идет о синтезе аммиака – основном процессе современной технологии связанного азота. Такой синтез был осуществлен известным немецким химиком Фрицем Габером в 1908 г. Оказалось, что при высоком давлении и температуре в присутствии катализатора (соединения железа) азот вступает в реакцию с водородом, в результате чего образуется аммиак:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

Превратить же аммиак в нитраты – дело уже совсем несложное.

Надо отметить, что синтез аммиака вряд ли был осуществим, если бы к тому времени громадных успехов не достигла такая наука, как

физическая химия. Закономерности влияния давления и температуры на равновесие реакции были обобщены в так называемом «принципе Ле Шателье», названном в честь его первооткрывателя замечательного французского ученого. Пользуясь этим принципом, можно было правильно определить, при каком давлении и температуре лучше всего проводить процесс синтеза аммиака.

В лабораторном аппарате при высоких давлениях в присутствии осмиевого катализатора Ф. Габеру впервые удалось синтезировать аммиак. По словам Ф. Габера, «отныне была открыта дорога развитию новой индустрии».

Рассказывая о столь бурном интересе к связанному азоту в начале XX в., необходимо пояснить, что его соединения требовались не только для создания высокопродуктивного земледелия, но и для развития промышленности красителей, а главное, производства пороха и взрывчатых веществ. В период первой мировой войны интерес к мирному использованию азота буквально утонул в спросе на нитросоединения для военных нужд. Сразу после начала войны британский флот блокирует Германию, препятствуя ввозу чилийской селитры. Лучшие химики Франции, Германии, Англии в условиях острой конкуренции пытаются создать промышленный способ получения аммиака.

К середине войны немецкому ученому-химику Карлу Бошу удается успешно завершить работу Ф. Габера и создать высокопроизводительный промышленный процесс синтеза аммиака, что позволило Германии практически полностью обеспечить себя этим ценнейшим полупродуктом.

Позже и в других странах возникли свои заводы по синтезу аммиака, однако они все использовали процесс Габера – Боша. Имелись небольшие различия в величине давления, составе катализатора и т. п., но основная схема процесса сохранялась (технология синтеза аммиака рассмотрена в школьной программе). И в настоящее время, по прошествии более полувека, продолжается поиск оптимального состава катализатора.

Сейчас многие страны мира имеют специальную промышленность по выпуску связанного азота. По прогнозам, к началу будущего века мировое производство связанного азота возрастет в 20–30 раз и будет составлять около миллиарда тонн.

За разработку процесса синтеза аммиака Ф. Габеру и К. Бошу были присуждены Нобелевские премии. После вручения премии Ф. Габер сказал: «Быть может, это решение не окончательное. Существование азотных бактерий показывает нам, что природа в ее утонченных формах биологической химии знает и осуществляет другие возможности, которые сначала она скрывает от нашего взора».

Эти слова прозвучали как призыв к молодому поколению химиков обратить внимание на механизмы биологической фиксации азота и постараться смоделировать их в условиях производства. Действительно, если сопоставлять процесс синтеза аммиака, происходящий в природе, и технологию Габера – Боша, то, увы, сравнение будет не в пользу последней. Ведь процесс мягкой биологической фиксации азота происходит в обычных условиях, в то время как для осуществления промышленной технологии требуется применение больших температур, громадных давлений и дорогостоя-

щей аппаратуры. К сожалению, ученым крайне редко удается создать процесс, конкурентоспособный со своим природным аналогом. А в этом случае разница была уж слишком явной. За разгадку тайны биологической фиксации азота взялись многие крупные научно-исследовательские институты.

Первоначально предстояло выяснить, каким образом живой природе удается инертный азот сделать реакционноспособным. После многочисленных экспериментов было установлено, что это происходит с помощью специального фермента-катализатора – «нитрогеназы», высокие каталитические свойства которого обеспечиваются за счет присутствия в нем микродобавок некоторых элементов (молибдена, меди, кобальта, марганца, железа и др.). С помощью такого фермента инертный азот переходит в аммиак, что обеспечивает путь элементного азота в живое вещество.

Знание механизма биологической фиксации азота побудило кропотливо исследовать возможность ее лабораторной имитации. В нашей стране решение проблемы биологической фиксации азота связано в первую очередь с именами М. Е. Вольпина, В. Б. Шура, А. Е. Шилова.

Первоначально ученым удалось в присутствии соединений титана, ванадия, хрома, молибдена и железа активировать азот и получить в обычных условиях комплексные соединения, разлагаемые водой до аммиака. А в дальнейшем оказалось возможным в мягких условиях получать и азотсодержащие органические соединения непосредственно из атмосферного воздуха. Академик Н. Н. Семенов писал по этому поводу: «Такой процесс, по-видимому, будет имитировать процесс в живом организме (азотбактерии). Но насколько же он будет проще. Уже на сегодняшнем этапе видно, что такую невероятно сложную реакцию можно проводить просто и легко».

Сейчас промышленный способ мягкой фиксации азота еще не создан, но, как знать, может быть, в скором времени читатели этой статьи примут участие в его разработке, и тогда их имена будут вписаны на страницы увлекательной истории азота.

Сегодня уже нет причин опасаться будущего «азотного голода». Но возникла угроза совсем другого рода – экологическая. Ведь внесение в почву азотных удобрений, пожалуй, самое грубое вмешательство человека в естественный круговорот. И вот оказалось, что жизненно важный связанный азот попал в список врагов окружающей среды. Соединения азота легко вымываются из почвы в водоемы и попадают в питьевую воду. В последнее время установлены даже нормы на содержание нитратов в питьевой воде.

История использования связанного азота – это напоминание о необходимости бережного отношения к биосфере. Рычаги мощного воздействия на природу, которые дает человечеству наука, должны использоваться чрезвычайно разумно, рационально, а главное, не только во имя настоящего, но и будущего Земли.

В. П. Мельников

АЗОТНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ БОЛЬШОЕ СЕМЕЙСТВО

Что было бы, если бы мы не знали современного способа получения азотной кислоты? Вряд ли кто-нибо из нас серьезно задумывался над таким вопросом. Однако сравнительно недавно, в конце XIX в., многие ученые выступили с тревожными заявлениями о нависшей над человечеством угрозе голодной гибели, к которой может привести исчерпание природных запасов азотных соединений. Ведь азот входит в состав аминокислот, а следовательно, и белков, служащих главным «строительным материалом» любого живого организма. Но над каждым гектаром земной поверхности в атмосфере находится 80 000 т азота! Воздух на 79% состоит из него. Поэтому можно предположить, что какие-либо неприятности из-за недостатка азота нам не грозят. Но практически все живое, за исключением небольшой группы бактерий, способно усваивать азот лишь в предварительно связанном виде и не может восполнять недостаток в нем за счет атмосферного азота.

Уже очень давно люди заметили, что внесение в почву некоторых минеральных веществ – селитр – заметно повышает урожай. Длительное время интенсивно разрабатывались богатейшие залежи натриевой селитры в Чили. Однако в конце XIX в. возникла явная перспектива скорого их истощения. Поэтому-то и раздались тогда пессимистические предсказания ученых, а в качестве одной из насущнейших задач встала проблема получения азотной кислоты в массовых количествах. Ведь селитры – это соли азотной кислоты, которые помогают восполнять убыль связанного азота в почве.

Азотная кислота известна с глубокой древности. Еще в сочинениях полулегендарного алхимика Джабира ибн-Хайяна, или, как его называли в Европе, Гебера (VIII–IX вв.), описан способ ее получения из селитры при нагревании с железным купоросом и квасцами. В 1650 г. И. Р. Глаубер предложил получать азотную кислоту перегонкой селитры с серной кислотой. Долгое время этот метод оставался единственным. Подробно его описал Жюль Верн в «Таинственном острове» (ч. 1, гл. 17). С годами метод претерпел отдельные изменения, но основным сырьем по-прежнему оставалась природная селитра, а именно этого химики и хотели избежать. Необходимо было научиться использовать наиболее дешевое и доступное сырье – воздух.

Для того чтобы получить азотную кислоту, достаточно растворить оксид азота (IV) в воде. Происходит реакция:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO + Q$$

Следовательно, если удастся окислить атмосферный азот, используя кислород из того же воздуха, то проблема получения азотной кислоты будет решена. Но тут-то нас и подстерегает «подводный камень» – азот никак не удается заставить соединиться с кислородом. Молекула азота очень устойчива и мало склонна к вступлению в химические реакции. Азот иногда даже называют инертным газом. Правда, при определенных условиях можно все-таки окислить азот непосредст-

венно в воздухе. Давно уже было отмечено, что некоторое количество азотной кислоты содержится в дождевой воде после грозы. В 1781 г. английский ученый лорд Генри Кавендиш доказал, что при электрическом разряде в воздухе образуются оксиды азота. Однако в то время это открытие не нашло практического применения из-за отсутствия подходящих источников электроэнергии. Реальная возможность его использования появилась лишь в конце XIX в., после пуска первых гидроэлектростанций. В 1902 г. возле Ниагарского водопада был сооружен завод для связывания атмосферного азота в пламени электрической дуги. Двумя годами позже аналогичный завод начал действовать в Норвегии. Вскоре стало очевидным, что подобные предприятия не могут решить проблему получения соединений азота – производительность их была небольшой, а стоимость продукции высокой. Тем не менее дуговой метод связывания азота получил некоторое распространение и лишь в 30-е годы окончательно исчерпал себя.

Потерпев поражение на пути прямого окисления азота воздуха, химики начали искать другое соединение, в которое можно было бы связать азот. Внимание ученых привлек аммиак. Однако и синтез аммиака из элементов оказался трудной теоретической и технической задачей. Лишь в самом начале XX в. ее смогли решить немецкие исследователи Ф. Габер и К. Бош. Опираясь на принцип Ле Шателье и разработав активные катализаторы процесса, они создали циркуляционную схему синтеза аммиака под давлением. В 1913 г. в Германии заработала первая промышленная установка по схеме Габера – Боша. Мировое значение разработки процесса синтеза аммиака подтверждает Нобелевская премия, которой авторы данной работы были удостоены в 1918 г.

Развитие азотной промышленности послужило толчком к созданию мощной немецкой химической индустрии. Своим открытием ученые дали страшное оружие в руки германских милитаристов, которые первыми применили химическое оружие в первой мировой войне. Ф. Габер активно участвовал в этой кампании, являясь руководителем химической службы рейхсвера. По иронии судьбы, после того как промышленные магнаты Германии, в том числе и химические, привели к власти Гитлера, Габер попал под действие расистских законов нацистов, был вынужден эмигрировать и умер в 1934 г. в Швейцарии.

Дальнейшая переработка полученного аммиака в азотную кислоту представляла уже меньшие трудности. О возможности окисления его до оксидов азота на платиновом катализаторе сообщал еще Ф. Кюльман в 1839 г. На этом принципе и основан предложенный В. Оствальдом в 1902 г. контактный аппарат для окисления аммиака.

В России огромную теоретическую и экспериментальную работу по созданию отечественного азотнокислотного производства осуществил И. И. Андреев (1880–1919). Он первый предложил использовать платину для катализатора в виде сеток, что позволило упростить конструкцию и увеличить производительность контактных аппаратов. Под руководством И. И. Андреева был разработан проект азотнокислотного завода, который построили в Донецке (бывш. Юзовка) в 1916–1917 гг. По своим технико-эконо-

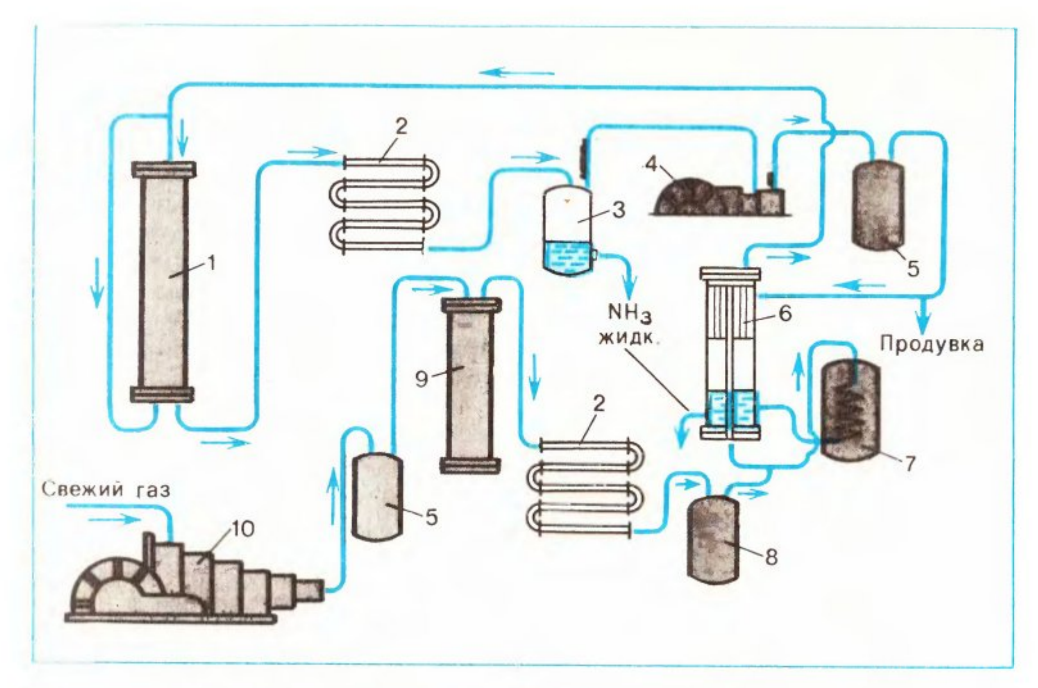


Рис. 10. Принципиальная схема синтеза аммиака под давлением 300 атм:
1 – колонна синтеза аммиака, *2* – холодильник, *3* – сепаратор (отделитель жидкого аммиака), *4* – насос, *5* – маслоотделитель, *6* – конденсационная колонна, *7* – испаритель, *8* – водоотделитель, *9* – колонна предкатализа, *10* – компрессор

мическим показателям этот завод значительно превосходил соответствующие зарубежные предприятия.

Современная промышленность выпускает азотную кислоту в двух видах: разбавленную (менее 90% HNO_3) и концентрированную (96–98% HNO_3). Производство разбавленной азотной кислоты состоит из четырех основных стадий: 1) получение связанного азота (аммиака); 2) окисление аммиака до оксида азота (II); 3) окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV); 4) поглощение (абсорбция) оксида азота (IV).

Синтез аммиака осуществляется в колоннах синтеза (рис. 10). Применение катализаторов позволяет проводить процесс при температуре около 500 °С. В качестве катализаторов можно использовать хром, железо, марганец, серебро и т. д. Чаще всего применяют железный катализатор. Процесс идет при давлении 200–1000 атм.

Полученный аммиак смешивают с воздухом (или кислородом) и направляют в контактный аппарат, где происходит окисление аммиака до оксида азота (II). Процесс идет при температуре около 850 °С и может осуществляться при атмосферном или повышенном давлении. При этом возможны три основные реакции:

$$1)\ 4\,NH_3 + 5\,O_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 4\,NO + 6\,H_2O + Q$$

$$2)\ 4NH_3 + 4O_2 \rightleftarrows 2N_2O + 6H_2O + Q$$

$$3)\ 4NH_3 + 3O_2 \rightleftarrows 2N_2 + 6H_2O + Q$$

Равновесие во всех реакциях сдвинуто вправо, однако скорость последней реакции намного выше остальных. Для того чтобы избирательно увеличить скорость основной для нас первой реакции, также используют катализатор, обычно платину или платино-родий. В отходящих нитрозных газах содержится 10–11% оксида азота (II) и избыток кислорода.

На следующей стадии оксид азота (II) окисляют до оксида азота (IV). Чаще процесс проводят при повышенном давлении. Особенность этой реакции в том, что ее скорость резко возрастает с понижением температуры, поэтому нитрозные газы достаточно пропустить через холодильники, чтобы почти полностью окислить содержащийся в них оксид азота (II). Тепло отходящих газов обычно используют для получения пара.

Полученный оксид азота (IV) поглощают водой или слабой азотной кислотой в абсорбционных колоннах, работающих при атмосферном или повышенном давлении. Готовым продуктом является кислота с концентрацией 64–68% HNO_3.

Концентрированная кислота может быть получена перегонкой разбавленной азотной кислоты с концентрированной серной или прямым окислением аммиака техническим кислородом под давлением.

Таким образом, классический метод получения азотной кислоты многостадиен, сложен, требует громоздкого оборудования и больших трудовых затрат. В связи с этим до сих пор продолжаются поиски иных методов связывания азота. В последнее время в нашей стране и других развитых странах ведутся интенсивные работы по прямому окислению атмосферного азота в плазменных реакторах (плазмотронах) в потоке низкотемпературной плазмы. Использование плазмы позволяет непосредственно воздействовать на вещество электрической энергией при температурах порядка нескольких тысяч градусов. Плазменные установки компактны, независимы от источников сырья, для их обслуживания нужен небольшой штат. Исследования показывают перспективность их применения в химической технологии. Однако затраты энергии для получения единицы продукции на этих установках пока выше, чем при аммиачном методе.

Есть сведения о получении оксидов азота путем облучения смеси воздуха и кислорода в ядерных реакторах. Себестоимость полученного этим способом продукта пока тоже слишком высока, а кроме того, возникает проблема очистки полученного газа от радиоактивных примесей. Создание мощного азотнокислотного производства во многом способствовало бурному расцвету химической промышленности. Ведь азотные удобрения отнюдь не единственная область применения связанного азота.

Селитра издавна использовалась для приготовления зажигательных смесей. Позже на основе той же природной селитры научились готовить черный порох. Обработав азотной кислотой глицерин, получили сильнейшую взрывчатку – нитроглицерин. Однако нитроглицерин очень капризен и опасен в обращении, поэтому люди научились укрощать его нрав, превращая в динамит, который гораздо безопасней. Нитро-

лнием клетчатки (целлюлозы) получили пироксилин, из которого, в свою очередь, можно изготовить бездымный порох. Из азотной кислоты и фенола был получен и мелинит или пикриновая кислота (тринитрофенол). И наконец, основное взрывчатое вещество времен Великой Отечественной войны – тротил или тол (тринитротолуол) также является производным азотной кислоты. Эти «военные» наклонности нитросоединений объясняются тем, что они очень богаты кислородом и легко его отдают, вызывая мгновенную реакцию окисления – взрыв.

Азотная кислота и другое соединение азота – гидразин находят широкое применение в качестве компонентов ракетного топлива. В частности, их использовали немецкие конструкторы для своих дальнобойных ракет «ФАУ», которыми обстреливали Лондон. Для двигателя первого в мире советского реактивного самолета БИ-1 также применяли азотную кислоту.

Однако азотная кислота имеет не меньшие заслуги в мирном производстве. На ее производстве базируется получение анилина и всей гигантской промышленности органических красителей. Азотная кислота используется в производстве некоторых полимерных материалов. Особое положение занимают соли азотной кислоты – нитраты, которые служат сырьем для получения разнообразнейших химических продуктов, имеющих важное значение в различных отраслях народного хозяйства.

Азотная кислота обладает сильнейшими окислительными свойствами, и большинство солей ее может быть получено непосредственным воздействием HNO_3 на соответствующие металлы, оксиды, гидроксиды и карбонаты. Наиболее широко применяемые соли азотной кислоты являются стойкими соединениями и при выделении их из водных растворов выпариванием не разлагаются (нитраты калия, натрия и др.). Значительная же часть нитратов, образованных азотной кислотой (одной из сильных кислот) и различными сравнительно слабыми основаниями, подвергается в воде гидролитическому расщеплению. Для предотвращения гидролиза в производстве приходится прибавлять к раствору небольшой избыток кислоты (получение нитратов свинца, алюминия, ртути, висмута и др.). Некоторые слабые основания нитратов не образуют совсем. Особенно хорошо растворим нитрат аммония: для растворения при комнатной температуре достаточно количества воды, равного половине его массы. Лишь отдельные нитраты некоторых комплексных ионов растворяются с трудом. Растворимость большинства нитратов растет с повышением температуры.

Характерная химическая особенность многих нитратов – способность при нагревании отщеплять кислород, поэтому их часто используют в качестве окислителей. Процессы разложения могут протекать различно:

$$2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2$$
$$2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 2N_2O_4 + O_2$$
$$2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + 2NO_2 + O_2$$
$$2Hg(NO_3)_2 \rightarrow 2HgO + 4NO_2 + O_2$$

Водные растворы нитратов окислительными свойствами почти не обладают. Растворенные нитраты можно восстановить лишь очень сильными восстановителями, например водородом в момент его выделения.

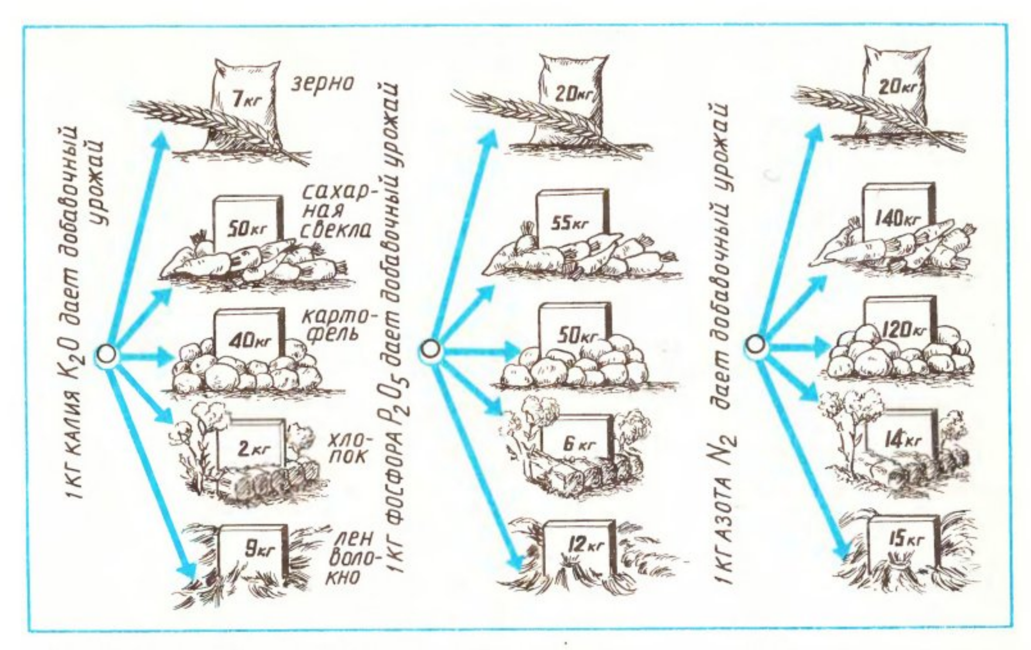


Рис. 11. Влияние 1 кг различных питательных веществ на повышение плодородия почвы

Область применения нитратов очень широка. В составе удобрений используют нитраты аммония, калия, натрия, кальция (рис. 11). Нитраты бария, стронция и свинца употребляют в пиротехнике (цветные огни), а соли аммония, калия и натрия – для производства порохов и взрывчатых веществ. Нитратами железа, меди, алюминия и хрома пользуются в текстильной промышленности как протравами при крашении тканей. Для медицинских целей применяют соли ртути, серебра, висмута и некоторых других металлов. Ряд азотнокислых солей используется в фото- и кинотехнике.

Следует, по-видимому, подробнее остановиться на «нитратной проблеме» в сельскохозяйственном производстве. Необходимо ясно представлять, что само по себе присутствие нитратов в растениях (в отличие, например, от ядохимикатов) – явление, совершенно естественное. Речь идет лишь о том, что неправильное использование минеральных удобрений приводит к накоплению нитратов в плодоовощной продукции выше всяких допустимых пределов. В дальнейшем поступающие в организм с растительной пищей нитраты в ходе биохимических превращений преобразуются в вещества, которые могут стать причиной ряда заболеваний, в том числе онкологических.

Для снижения концентрации нитратов в готовой продукции необходимо в первую очередь применять комплекс удобрений, правильно сбалансированный по соотношению основных элементов питания растений. Кроме того, за один-полтора месяца до уборки урожая азотные подкормки следует прекратить.

Местные агрохимические службы обязаны уточнять рекомендованные методики применения удобрений с учетом конкретных условий (выращиваемые культуры, почвы, климат и т. д.), а также контролировать качество получаемой продукции. Обладателям садовых и приусадебных участков можно порекомендовать поддерживать самые тесные контакты с подобными организациями, которые помогут им грамотно и без нежелательных последствий использовать достижения современной химии.

Очевидно, что производство азотной кислоты и продуктов на ее основе играет жизненно важную роль в сельском хозяйстве, промышленности и в военном оснащении страны. Азотная промышленность во всем мире неуклонно развивается по пути увеличения производства и совершенствования технологии. Судя по патентным данным в течение последних пятидесяти лет разработано и внедрено в промышленность около 150 вариантов схем производства азотной кислоты. Однако возможности дальнейшего совершенствования еще далеко не исчерпаны.

Большой вклад в развитие азотной промышленности внесли советские ученые и инженеры. Одним из них был химик, физиолог растений и агроном Дмитрий Николаевич Прянишников. В процессе изучения влияния химических элементов на жизнедеятельность растений Д. Н. Прянишников уделял особое внимание их азотному питанию, а отсюда и формам азотных удобрений.

В нашей стране подготовлен большой отряд квалифицированных специалистов, созданы десятки учебных и научно-исследовательских институтов, построена техническая база химической промышленности. Новый этап развития азотной промышленности в нашей стране будет характеризоваться не только количественным ростом продукции, но и большими качественными изменениями в технологии, улучшением технико-экономических показателей производства, широким использованием новой техники.



Дмитрий Николаевич Прянишников (1865–1948)

Агрохимик, биохимик и физиолог растений, академик Н. Д. Прянишников – ученик и преемник К. А. Тимирязева. Его основные работы посвящены изучению питания растений и применению удобрений. Сформулировал теорию азотного питания растений, ставшую классической; исследовал пути превращения азотсодержащих веществ в растениях, разъяснил роль аспарагина в растительном организме. Разработал научные основы фосфоритования почв. Дал физиологическую характеристику отечественных калийных солей. Апробировал различные виды азотных и фосфорных удобрений в основных земледельческих районах нашей страны. Изучал вопросы известкования кислых почв, гипсования солонцов, применения органических удобрений. Усовершенствовал методы изучения питания растений и почв.

НОВЕЛЛА О ФОСФОРЕ

История открытия химических элементов полна личных драм, различных неожиданностей, таинственных загадок и удивительных легенд.

Иногда исследователя подстерегал трагический финал, как, например, это случилось с первооткрывателем фтора. Но чаще успех оказывался верным спутником тех, кто умел пристально всматриваться в природные явления.

Древние фолианты сохранили для нас отдельные эпизоды из жизни отставного солдата и гамбургского купца. Звали его Хенниг Бранд (ок. 1630 – ?). Его купеческие дела шли не блестяще, и именно по этой причине он сремился выбраться из нищеты. Она его ужасно угнетала. И Бранд решил попытать счастья в алхимии. Тем более что в XVII в. в отличие от нашего XX в. считалось вполне возможным найти «философский камень», который способен превращать неблагородные металлы в золото.

Бранд провел уже множество опытов с различными веществами, но ничего дельного у него не получалось. Однажды он решил провести химический эксперимент с мочой. Выпарил ее почти досуха и оставшийся светло-желтый осадок смешал с углем и песком, нагревая в реторте без доступа воздуха. В результате Бранд получил новое вещество, которое обладало удивительным свойством – светиться в темноте.

Так в 1669 г. был открыт фосфор, играющий исключительно важную роль в живой природе: в растительном мире, в организме животных и человека.

Счастливый ученый не замедлил воспользоваться необычным свойством нового вещества и стал демонстрировать светящийся фосфор знатным особам за довольно высокое вознаграждение. Все, что соприкасалось с фосфором, приобретало способность светиться. Достаточно было помазать фосфором пальцы, волосы или предметы, и они вспыхивали таинственным голубовато-белым светом. Религиозно и мистически настроенные богатые люди того времени диву давались, смотря на различные манипуляции Бранда с этим «божественным» веществом. Он ловко использовал огромный интерес ученых и широкой публики к фосфору и стал продавать его по цене, превосходившей даже стоимость зо́лота. Х. Бранд производил фосфор в больших количествах и держал способ его получения в строжайшей тайне. Никто из других алхимиков не мог проникнуть в его лабораторию, и поэтому многие из них стали лихорадочно ставить различные опыты, стремясь раскрыть секрет изготовления фосфора.

Известный немецкий химик И. Кункель (1630 – 1703) посоветовал своему другу-коллеге И. Крафту уговорить Х. Бранда продать секрет получения фосфора. И. Крафту удалось склонить первооткрывателя на эту сделку за 100 талеров, однако новый владелец секрета получения «вечного огня» оказался корыстным человеком и, не сказав своему другу И. Кункелю ни одного слова о приобретении рецепта, стал наживать огромные суммы денег на демонстрациях фосфора публике.

Выдающийся немецкий матема-

тик и философ Г. Лейбниц тоже не упустил случая и приобрел у Х. Бранда секрет производства фосфора.

Вскоре рецепт изготовления «холодного огня» стал известен И. Кункелю и К. Кирхмейеру, а в 1680 г. секрет получения фосфора был открыт в Англии знаменитым химиком Р. Бойлем. После смерти Р. Бойля его ученик немец А. Ганквиц, улучшив методику получения фосфора, наладил его производство и даже попытался изготовить первые спички. Он снабжал фосфором научные учреждения Европы и отдельных лиц, желающих приобрести его. Для расширения торговых связей А. Ганквиц посетил Голландию, Францию, Италию и Германию, заключая новые договора на продажу фосфора. В Лондоне им была основана фармацевтическая фирма, получившая широкую известность. Любопытно, что А. Ганквиц, несмотря на свою длительную работу с фосфором и весьма опасные опыты с ним, дожил до восьмидесятилетнего возраста. Он пережил трех своих сыновей и всех тех, кто принимал участие в работах, относящихся к ранней истории фосфора.

Цена на фосфор со времени открытия его И. Кункелем и Р. Бойлем стала быстро падать, и в конце концов наследники первооткрывателей стали знакомить с секретом получения фосфора всего за 10 талеров.

Основные этапы изучения фосфора

В истории химии с фосфором связано много больших открытий. Однако лишь столетие спустя после обнаружения фосфора он перешел из мира торговли и наживы в мир науки. Но только одно событие за этот длительный период может быть отнесено к настоящей науке, и связано оно с 1715 г., когда И. Генсинг открыл фосфор в мозговой ткани. Это послужило позднее основанием для высказывания: «Без фосфора нет мысли».

Ю. Ган в 1769 г. нашел фосфор в костях, а через два года знаменитый шведский химик показал, что кости состоят главным образом из фосфата кальция, и предложил способ получения фосфора из золы, образующейся при сжигании костей.

Ж. Пруст и М. Клапрот в 1788 г. доказали чрезвычайно большую распространенность в природе минералов, содержащих фосфат кальция.

Исследователи установили, что свечение фосфора происходит только в присутствии обыкновенного, т. е. содержащего влагу, воздуха. Такое поведение фосфора обусловлено медленным его окислением кислородом воздуха. При этом также образуется озон, придающий воздуху своеобразную свежесть, хорошо знакомую нам в дни весенних гроз. Свечение фосфора происходит без заметного его разогрева, и такая реакция называется хемилюминесценцией. Она может наблюдаться не только при медленном окислении фосфора, но и при некоторых других химических, а также биохимических процессах, при которых происходит, например, свечение светляков, гнилушек, океанического планктона и т. д.

В начале 70-х годов XVIII в. французский химик Антуан Лоран Лавуазье, проводя различные опыты по сжиганию фосфора и других веществ в замкнутом сосуде, убедительно доказал, что фосфор – простое тело. А воздух, по его мнению, имеет сложный состав и состоит в

первую очередь из двух компонентов – кислорода и азота.

На рубеже двух веков, в 1799 г., англичанин А. Дондональд обнаружил, что соединения фосфора необходимы для нормального развития растительных организмов. Другой англичанин – Дж. Лооз в 1839 г. впервые получил суперфосфат – фосфорное удобрение, сыгравшее в дальнейшем исключительно важную роль в повышении урожайности сельскохозяйственных культур.

В России в 1797 г. А. А. Мусин-Пушкин получил аллотропную разновидность фосфора – фиолетовый фосфор. Однако в литературе открытие фиолетового фосфора ошибочно приписывается И. Гитторфу, который, используя методику А. А. Мусина-Пушкина, получил его только в 1853 г.

В 1848 г. австрийский химик А. Шреттер открыл аллотропическое видоизменение фосфора – красный фосфор. Такой фосфор он получил нагреванием белого фосфора до температуры около 250 °С в атмосфере оксида углерода (IV). Интересно отметить, что Шреттер первым указал на возможность применения красного фосфора при изготовлении спичек. В 1855 г. на Всемирной Парижской выставке демонстрировался красный фосфор, полученный уже в заводских условиях.

Известный американский физик П. Бриджен в 1917 г., нагревая фосфор до 200 °С под давлением около 1,27 ГПа, получил новую аллотропическую модификацию – черный фосфор. Подобно красному фосфору, последний не воспламеняется на воздухе.

Потребовались, таким образом, многие десятилетия для исследования физических и химических свойств фосфора и открытия его новых аллотропических модификаций. Изучение фосфора дало возможность выяснить, какую роль он играет в жизнедеятельности растений и животных. Фосфор обнаружен буквально во всех частях зеленых растений, которые не только накапливают его для своих нужд, но и снабжают им животных. Это один из этапов круговорота фосфора в природе.

Как помогает фосфор живой природе

Фосфор по своей важности ничуть не уступает азоту. Он участвует в великом природном круговороте веществ, и, не будь фосфора, растительный и животный мир был бы совсем иным. Однако фосфор встречается в природных условиях не так уж часто, в основном в виде минералов, и на его долю приходится 0,08% массы земной коры. По распространенности он занимает тринадцатое место среди других элементов. Интересно отметить, что в теле человека на долю фосфора приходится примерно 1,16%. Из них 0,75% уходит на костную ткань, около 0,25% – на мышечную и примерно 0,15% – на нервную ткань.

Фосфор редко встречается в больших количествах, и в целом его следует отнести к рассеянным элементам. В свободном виде в природе он не обнаружен, так как обладает очень важным свойством – легко окисляется, но содержится во многих минералах, число которых уже составляет 190. Главнейшие из них – фторапатит, гидроксилапатит, фосфорит. Несколько реже встречаются вивианит, монацит, амблигонит, трифилит и совсем в ограниченных количествах – ксенотит и торбернит.

Что касается минералов фосфора, то они делятся на первичные и вторичные. Среди первичных наиболее распространены апатиты, представляющие в основном породы магматического происхождения. Химический состав апатита – фосфат кальция, содержащий некоторое количество фторида и хлорида кальция. Именно этим определяется существование минералов фторапатита и хлорапатита. Кроме того, они содержат от 5 до 36% P_2O_5. Обычно эти минералы в большинстве случаев встречаются в зоне магмы, но нередко они обнаруживаются в местах, где изверженные породы соприкасаются с осадочными. Из всех известных месторождений фосфатов наиболее значительные имеются в Норвегии и Бразилии. Крупное отечественное месторождение апатитов открыто академиком А. Е. Ферсманом в Хибинах в 1925 г. «Апатит в основном соединение фосфорной кислоты и кальция, – писал А. Е. Ферсман. – Внешний вид этого минерала так разнообразен и странен, что старые минералоги назвали его апатитом, что значит по-гречески «обманщик». То это прозрачные кристаллики, до мелочей напоминающие берилл или даже кварц, то это плотные массы, неотличимые от простого известняка, то это радиально-лучистые шары, то порода зернистая и блестящая, как крупнозернистый мрамор».

Апатиты в результате действия процессов выветривания, жизнедеятельности бактерий, разрушения различными почвенными кислотами переходят в формы, легко потребляемые растениями, и таким образом вовлекаются в биохимический круговорот. Следует отметить, что фосфор усваивается только из растворенных солей фосфорной кислоты. Однако фосфор из почвы частично вымывается, а большое количество его, поглощенное растениями, не возвращается обратно в почву и уносится вместе с урожаем. Все это приводит к постепенному истощению почвы. При внесении в почву фосфорных удобрений урожайность увеличивается.

Несмотря на значительные потребности в фосфорных удобрениях, особых опасений, связанных с истощением запасов сырья, для их производства, по всей видимости, нет. Эти удобрения могут быть получены при комплексной переработке минерального сырья, донных морских отложений и различных геологических пород, богатых фосфором.

При разложении богатых фосфором соединений органического происхождения нередко образуются газообразные и жидкие вещества. Иногда можно наблюдать выделение газа с запахом гнилой рыбы – фосфористого водорода, или фосфина, PH_3. Одновременно с фосфином идет образование другого продукта – дифосфина, P_2H_4, представляющего собой жидкость. Пары дифосфина самовоспламеняются и поджигают газообразный фосфин. Этим объясняется появление так называемых «блуждающих огней» в таких местах, как кладбища, болота.

«Блуждающие огни» и другие случаи свечения фосфора и его соединений вызывали суеверный страх у многих людей, не знакомых с сущностью этих явлений. Вот что о работе с газообразным фосфором вспоминает академик С. И. Вольфкович: «Фосфор получался в электрической печи, установленной в Московском университете на Моховой улице. Так как эти опыты проводились тогда в нашей стране впер-

вые, я не предпринял тех предосторожностей, которые необходимы при работе с газообразным фосфором – ядовитым самовоспламеняющимся и светящимся голубоватым цветом элементом. В течение многих часов работы у электропечи часть выделяющегося газообразного фосфора настолько пропитала мою одежду и даже ботинки, что, когда ночью я шел из университета по темным, не освещенным тогда улицам Москвы, моя одежда излучала голубоватое сияние, а из-под ботинок (при трении их о тротуар) высекались искры.

За мной каждый раз собиралась толпа, среди которой, несмотря на мои объяснения, немало было лиц, видевших во мне «новоявленного» представителя потустороннего мира. Вскоре среди жителей района Моховой улицы и по всей Москве из уст в уста стали передаваться фантастические рассказы о светящемся монахе. . .»

Фосфин и дифосфин в природе встречаются довольно редко, и чаще приходится иметь дело с такими соединениями фосфора, как фосфориты. Это вторичные минералы – фосфаты органического происхождения, играют особо важную роль в сельском хозяйстве. На островах Тихого океана, в Чили и Перу они образовались на основе птичьего помета – гуано, который в условиях сухого климата накапливается мощными слоями, нередко превышающими сотню метров.

Образование фосфоритов может быть связано и с геологическими катастрофами, например с ледниковым периодом, когда гибель животных носила массовый характер. Подобные процессы возможны и в океане при массовой гибели морской фауны. Быстрое изменение гидрологических условий, которое может быть связано с различными процессами горообразования, в частности с действием подводных вулканов, несомненно, в отдельных случаях приводит к смерти морских животных. Фосфор из органических остатков частично усваивается растениями, но в основном, растворяясь в морской воде, переходит в минеральные формы. Морская вода содержит фосфаты в довольно больших количествах – 100–200 мг/м^3. При определенных химических процессах в морской воде фосфаты могут выпадать в осадок и скапливаться на дне. А при поднятии морского дна в различные геологические периоды залежи фосфоритов оказываются на суше. Подобным образом могло образоваться крупное отечественное месторождение фосфоритов вблизи Кара-Тау в Казахстане. Встречаются фосфориты и в Подмосковье.

Хорошим пояснением к главнейшим этапам круговорота фосфора в природе могут служить слова известного ученого, одного из основателей направления отечественной науки по изучению фосфорных удобрений Я. В. Самойлова:

«Фосфор наших фосфоритовых месторождений – биохимического происхождения. Из апатита – минерала, в котором первоначально заключен почти целиком весь фосфор литосферы, элемент этот переходит в тело растений, из растений – в тело животных, которые являются истинными концентраторами фосфора. Пройдя через ряд тел животных, фосфор, наконец, выпадает из биохимического цикла и вновь возвращается в минеральный. При определенных физико-географических условиях в море происходит массовая гибель животных организмов и

скопление их тел на морском дне, а скопления эти приводят к образованию фосфоритовых месторождений в осадочных отложениях. Наши фосфориты – биолиты, и если бы можно было шаг за шагом повернуть весь ход испытанных нашими фосфоритами перемещений в обратную сторону, то образцы, заполняющие наши музеи, зашевелились бы ...»

Вот таков круговорот фосфора, соединения которого совершенно необходимы для жизни растительных и животных организмов.

Особое внимание на современном этапе уделяется фосфору и фосфорным удобрениям из-за внедрения новых прогрессивных форм ведения сельского хозяйства. Сельхозарендаторы и сельхозкооператоры заинтересованы в эффективном и рачительном использовании пахотных земель. Земледельцы стремятся всеми силами повысить урожайность овощных и зерновых культур, но это станет возможным только тогда, если они смогут правильно, научно обоснованно использовать минеральные удобрения, в том числе и фосфорные, а не сыпать их бесконтрольно на наши уставшие от избытка различных химикатов поля, чему не раз, дорогие читатели, были свидетелями мы с вами.

И хотя фосфор является для нас довольно привычным элементом в таблице Д. И. Менделеева, роль его в природе настолько велика, что ее невозможно переоценить. Всему живому на земле нужен фосфор. Круговорот его связан со сложными и совершенными процессами постоянного преобразования этого вещества из одной формы в другую ...

Таков вечный путь фосфора на нашей планете!

В. В. Синюков

НЕОБЫКНОВЕННАЯ ИСТОРИЯ ОБЫКНОВЕННОЙ СПИЧКИ

Спичка и огонь неразлучны. Мы каждый день имеем дело со спичками, и очень немногие потребители этой чудесной продукции задумываются над тем, что спичка наряду с лампочкой Эдисона – гениальное творение рук человека.

– Неужели раньше не было спичек? – воскликнул как-то один из моих юных собеседников.

– Конечно, не было! Человечество в своем развитии успело сделать множество выдающихся открытий, но слово «спичка» многие тысячелетия оставалось для него неизвестным. Первая спичка появилась только в начале XIX в.

– И вы знаете, кто их изобрел? – настойчиво допытывался любознательный подросток.

– Не совсем, – признался я и решил выяснить, как же все это было на самом деле. Оказалось не так уж все просто. Вот что мне удалось узнать о спичках.

Прежде чем в руках человека вспыхнула первая спичка с фосфорной головкой, на нашей планете произошло множество разных событий – крупных и важных, а порой маленьких и совсем незаметных, но каждое из них вносило свою лепту на долгом и сложном пути создания спичек.

С незапамятных времен огонь играл важную роль в культурном развитии человечества. Древнегреческие философы Платон и его ученик Аристотель отводили огню особое место.

Платон пристально изучал различные явления природы и передавал свой опыт ученикам во время прогулки по парку среди благоухающих субтропических растений – маслин, лавра, магнолий, которые, случалось, иногда загорались от небесного огня – молнии. Представления Платона о мире сформировались в философскую систему, и эта система господствовала более двух тысячелетий. В основе его системы мироздания лежали четыре стихии: огонь – воздух – вода – земля.

Как это ни странно, но ученые мужи древности рассматривали огонь как некий феномен, совершенно исключая его практическое использование. А ведь огонь преобразил жизнь человека.

В римской мифологии неугасимый культовый огонь и огонь домашнего очага олицетворяла богиня Веста. Греки в этой области продвинулись значительно дальше, у них была не только богиня Гестия, но и покровитель ремесленного искусства бог – кузнец Гефест.

В греческой мифологии боги ревниво берегут огонь для себя, они не торопятся отдать его людям и, более того, всячески этому противостоят. Могучий Прометей выручает человечество, он покровительствует местному населению, он – их друг и защитник.

Прометей похищает огонь с Олимпа и передает его людям.

Использование огня и умение добывать его составили одну из характернейших особенностей человеческой культуры даже на самых ранних этапах ее развития. В седую даль веков уходят дошедшие до нас сведения о знакомстве человека с огнем и его практическом использовании. В пещерах и на обнаруженных археологами древних стоянках первобытного человека эпохи палеолита находим следы очагов, остатки золы и угля, свидетельствующие о знакомстве с огнем. Интересно, однако, другое: каким способом получали первые жители планеты огонь? Что думали о его происхождении и как огонь преобразовывал жизнь человека?

Множество мифов и легенд, относящихся к огню, у различных народов по сути своей воспроизводит три исторические ступени в развитии человечества: первая – когда люди совсем не знали огня, вторая – когда научились им пользоваться и третья – когда научились его добывать.

Нельзя точно установить, когда первобытные люди впервые стали пользоваться огнем. Это произошло многие сотни тысячелетий назад. Как познакомился человек с огнем, мы тоже не знаем. Быть может, молния ударила в сухое дерево; быть может, вулканическая лава зажгла растительность на склоне вулкана. Но долгое-долгое время люди могли лишь поддерживать однажды вспыхнувшее пламя. Добывать огонь они не умели.

Когда же люди научились добывать огонь, то в истории человеческой культуры это оказалось крупнейшим событием, которое по сути своей сделало человека человеком. Огонь согрел жилище человека, изменил способ приготовления пищи, научил выплавлять железо и медь, золото и серебро. Изготовление первой глиняной и керамической посуды обязано огню, да и все гон-

чарное искусство зародилось и стало развиваться благодаря огню.

Первый огонь был добыт человеком весьма примитивным способом – трением двух кусочков дерева, причем древесная пыль и опилки нагревались настолько сильно, что происходило их самовозгорание. Древним людям было известно несколько способов добывания огня трением: чаще всего острой деревянной палочкой производили быстрое вращение, упирая ее в сухую дощечку. Этот способ можно воспроизвести и сейчас, но он совсем не прост и требует огромных усилий и ловкости. Так человек добывал огонь многие тысячелетия.

Это удивительно! Если вдуматься в этот простой факт, то можно увидеть, как сложен был каждый шаг человека на пути прогресса.

На смену деревянным палочкам пришло знаменитое огниво. Это очень простое устройство: куском стали или медным колчеданом ударяли о кремень и высекали сноп искр, поджигая легковоспламеняющееся вещество.

Этот способ, подаренный нам древним человеком, широко использовался в годы Великой Отечественной войны, когда страна испытывала острый дефицит в спичках. Автору этих строк самому приходилось пользоваться огнивом и поджигать фитиль из хлопчатобумажного шнура. Вот как мы использовали опыт наших далеких предков в XX в. и надеемся, что в XXI в. нам уже больше не придется к нему прибегать.

Как это ни удивительно, но всего лишь 200 лет назад в России, да и во всем мире стальное огниво и фитиль были практически единственными «спичками» человека, сумевшего не только построить египетские пирамиды, но и создать паровую машину Джеймса Уатта, первый пароход Роберта Фултона, ткацкие станки и множество других великих изобретений, но только не спички. Они родились позднее! Труден и велик был к ним путь, как и всякий путь в мир неизведанного еще человеком.

Древние греки и римляне знали еще один способ добывания огня – при помощи солнечных лучей, сфокусированных линзой или вогнутым зеркалом. Великий древнегреческий ученый Архимед ловко воспользовался этим способом и поджег, как утверждает легенда, вражеский флот с помощью громадного зеркала. Но этот способ получения огня малоприменим из-за весьма ограниченных возможностей его использования, поскольку необходимо солнце.

Развитие цивилизации, научный и технический прогресс открывали новые возможности в различных сферах деятельности человека.

После 1700 г. было изобретено значительное количество средств для получения огня, наиболее интересное из них – зажигательный аппарат Дёберайнера, созданный в г. Иене в 1823 г. Изобретатель аппарата использовал свойства гремучего газа самовозгораться в присутствии губчатой платины, т.е. мелко истолченной.

Однако для широкого употребления такое устройство было, конечно, малопригодным.

Мы все ближе приближаемся к тому моменту, когда наконец-то впервые прозвучало слово «спичка». Кто ввел в обиход это слово, пока установить не удалось, но работа продолжается в этом направлении, и мы надеемся, что наши юные читатели помогут нам в этом.

Здесь нам следует перекинуть маленький мостик к фосфору и его первооткрывателю – гамбургскому

солдату, впоследствии купцу и алхимику Хеннигу Бранду. Новый элемент фосфор оказался легковоспламеняемым при трении. Этим свойством и воспользовались исследователи, создавая спички.

Ассистент и ученик Р. Бойля, талантливый и предприимчивый немец А. Ганквитц получил чистый фосфор из фосфатов и догадался изготовить спички с серным покрытием, зажигающиеся при трении о кусочек фосфора. Но этот первый шаг следовало усовершенствовать и сделать спички более удобными для широкого употребления.

Это стало возможным, когда знаменитый французский химик К. Бертолле получил соль – хлорат калия $KClO_3$, названную бертолетовой. Его соотечественник Шансель воспользовался этим открытием и изобрел в 1805 г. так называемые французские зажигательные машины. Хлорат калия вместе с серой, смолой, сахаром и гуммиарабиком наносился на деревянную палочку, и при соприкосновении с концентрированной серной кислотой происходило зажигание. Реакция порой развивалась очень бурно и носила взрывной характер.

Немец Вагеманн из Тюбингена использовал в 1806 г. изобретение Шанселя, но добавил к серной кислоте кусочки асбеста для замедления процесса горения. Он вскоре переехал в Берлин и организовал изготовление так называемых берлинских зажигалок. Созданная им фабрика была первым крупным производством по изготовлению зажигательных устройств, где работало более 400 человек. Подобная зажигательная смесь была использована в «Прометеях» (спичках Джона), изготовляемых в 1828 г. в Англии.

В 1832 г. в Вене появились сухие спички. Их изобрел Л. Тревани, он покрыл головку деревянной соломки смесью бертолетовой соли с серой и клеем. Если такой спичкой провести по наждачной бумаге, то головка ее воспламеняется. Но и в этом случае не все оказалось благополучным, иногда головка воспламенялась со взрывом, и это приводило к серьезным ожогам.

Пути дальнейшего усовершенствования спичек были предельно ясны: надо сделать такой состав смеси для спичечной головки, чтобы она загоралась спокойно. Вскоре проблема была решена. В новый состав входили бертолетова соль, белый фосфор и клей. Спички с таким покрытием легко воспламенялись при трении о любую твердую поверхность, о стекло, о подошву обуви, о кусок дерева.

Изобретателем первых фосфорных спичек оказался девятнадцатилетний француз Шарль Сориа. В 1831 г. юный экспериментатор к смеси бертолетовой соли с серой для ослабления ее взрывчатых свойств добавил белый фосфор. Эта идея оказалась на редкость удачной, поскольку смазанные полученным составом лучинки легко загорались при трении. Температура воспламенения таких спичек сравнительно небольшая – 30 °C. Молодой Ш. Сориа попытался получить патент на свое изобретение, но, к сожалению, это оказалось сделать гораздо сложнее, чем создать первые фосфорные спички. За патент нужно было внести слишком крупную сумму, а таких денег Ш. Сориа не имел. Спустя год фосфорные спички были созданы вновь немецким химиком Я. Каммерером.

Итак, завершился долгий путь утробного созревания первой спички и она родилась сразу в руках не-

скольких изобретателей. Однако судьбе было угодно вручить лавры первенства в этом открытии Якобу Фридриху Каммереру (1796–1857), а 1832 год сохранить для потомков как год рождения спичек, крупнейшего открытия XIX в., сыгравшего важную роль в истории развития человеческой культуры.

Лавры первооткрывателей спичек стремились получить многие, но история сохранила для нас из всех претендентов имя Я. Каммерера. В Россию первые фосфорные спички были привезены из Гамбурга в 1836 г. и продавались по очень дорогой цене – один рубль серебром за сотню. Имеются предположения, что наш великий поэт А. С. Пушкин в последний год своей жизни пользовался такими фосфорными спичками, работая при свечах долгими зимними вечерами.

Молодежь Петербурга не замедлила, конечно, щегольнуть фосфорными спичками на балах и в модных салонах, стремясь ни в чем не уступать Западной Европе. Жаль только, что ни одной поэтической строчки не успел А. С. Пушкин посвятить спичкам – прекрасному и очень важному изобретению, настолько полезному и привычному теперь, что мы даже не задумываемся о сложной судьбе появления спичек... Нам кажется, что спички всегда были рядом с нами. А на самом деле первая отечественная фабрика по производству спичек построена в Петербурге только в 1837 г.

Прошло немногим более 150 лет с тех пор, как жители государства Российского получили первые отечественные спички и, поняв важность этого изобретения, весьма быстро развернули спичечное производство.

В 1842 г. в одной Петербургской губернии существовало 9 спичечных фабрик, ежедневно производивших 10 млн. штук спичек. Цена на спички резко снизилась и не превышала 3–5 коп. медью за 100 штук. Способ изготовления спичек оказался настолько прост, что в России к середине XIX в. он стал носить характер кустарного промысла. Так, в 1843–1844 гг. было обнаружено, что спички в значительном количестве изготавливаются в домашних условиях.

Их производили в самых отдаленных уголках России предприимчивые крестьяне, укрываясь таким образом от налогов. Однако легкая воспламеняемость фосфора привела к большим пожарам. Многие села и деревни выгорали буквально дотла.

Виновником этих бедствий оказался белый фосфор, способный легко воспламеняться. При перевозке спички нередко загорались от трения. На пути спичечных обозов полыхали грандиозные пожары, и обезумевшие лошади с горящими повозками приносили немало бед.

В 1848 г. последовал высочайший императорский указ, подписанный Николаем I, допускавший изготовление зажигательных спичек только в столицах, причем спички должны были упаковываться в жестяные банки по 1000 штук. Далее в указе говорилось: «Обратить особое внимание на чрезвычайное распространение употребления зажигательных спичек, усмотреть изволили, что при случившихся в текущем году пожарах, потребивших в одних городах более на 12 000 000 рублей серебром обывательских имуществ, поджигатели весьма часто совершали свое преступление посредством спичек».

Кроме того, белый фосфор – одно из самых ядовитых веществ.

Поэтому работа на спичечных фабриках сопровождалась серьезным заболеванием, получившим название фосфорного некроза, поражающего челюсти, т.е. омертвения клеток, а также сильного воспаления и кровоточения десен.

С расширением производства росли случаи серьезных отравлений среди рабочих. Несчастные случаи приняли столь катастрофические формы, что в России уже в 1862 г. было издано распоряжение об ограничении продажи белого фосфора.

Фосфор стали продавать только по специальным разрешениям местной полиции.

Спичечные фабрики должны были выплачивать крупные налоги, и число предприятий стало сокращаться. Но потребность в спичках не уменьшалась, а, наоборот, росла. Появились различные кустарные спички, которые распространялись нелегально. Все это привело к тому, что в 1869 г. был издан новый указ, разрешающий «повсеместно, как в Империи, так и в царстве Польском, производить выделку фосфорных спичек в продажу их без особых ограничений ...».

Во второй половине XIX в. очень остро встала проблема замены белого фосфора. Правительства многих государств пришли к выводу, что изготовление спичек, содержащих белый фосфор, приносит больше убытка, чем дохода. В большинстве стран производство таких спичек было запрещено законом.

Но выход был найден, сравнительно быстро оказалось возможным заменить белый фосфор на красный, открытый в 1848 г. В отличие от белого эта разновидность фосфора совершенно безвредна. Красный фосфор ввели в состав спичечной массы. Но ожидания не оправдались. Спички загорались очень плохо. Они не находили сбыта. Фабриканты, которые начали было изготовление, разорились.

К середине XIX столетия было сделано множество выдающихся изобретений, а изготовление обыкновенной спички никак не могло найти удовлетворительного решения.

Проблема была решена в 1855 г. в Швеции. Безопасные спички в этом же году были представлены на Международной выставке в Париже и получили золотую медаль. С этого момента так называемые шведские спички начали свое триумфальное шествие по всему миру. Их главная особенность состояла в том, что они не воспламенялись при трении о любую твердую поверхность. Шведская спичка зажигалась только в том случае, если ее потереть о боковую поверхность коробки, покрытую специальной массой.

Таким образом, «безопасный огонь» в шведских спичках рождался великолепным союзом силы трения и химической реакции.

Вот, пожалуй, и все! Расскажем теперь, как устроена современная спичка. Масса спичечной головки на 60% состоит из бертолетовой соли, а также из горючих веществ – серы или каких-нибудь сульфидов металлов, например сульфида сурьмы. Чтобы воспламенение головки происходило медленно и равномерно, без взрыва, к массе добавляют так называемые наполнители – стеклянный порошок, оксид железа (III) и т.д. Связующим материалом служит клей. Бертолетову соль можно заменять веществами, в большом количестве содержащими кислород, например бихроматом калия.

А из чего состоит намазка шкурки? Здесь основной компонент –

красный фосфор. К нему добавляют оксид марганца (IV), толченое стекло и клей.

Посмотрим теперь, какие же процессы происходят при зажигании спички.

При трении головки о шкурку в точке их соприкосновения красный фосфор загорается благодаря кислороду бертолетовой соли. Образно говоря, огонь первоначально рождается в шкурке. Он и поджигает головку спички. В ней вспыхивает сера или сульфид сурьмы (III) опять же за счет кислорода бертолетовой соли. А уже затем загорается дерево.

Ныне известно множество рецептов составов головки и намазки. Неизменными компонентами являются лишь бертолетова соль и красный фосфор.

Но ведь необходимый элемент спички – это ее деревянная часть, или спичечная соломка. Способы ее изготовления также имеют длительную историю. Для примитивных макальных спичек лучину вручную нарезали ножом. Теперь на спичечных фабриках работают хитроумные машины. Наиболее подходящее дерево для изготовления спичечной соломки – осина. Осиновый кряж сначала ошкуривают и тщательно очищают. Из бревна на специальных машинах нарезается тонкое деревянное полотно. Затем оно расщепляется на длинные тонкие прутки. Эти прутки уже в другой машине превращаются в спичечную соломку. Далее соломка поступает в автоматы, где на ее конец наносится спичечная масса. Наряду с этим спичечную соломку обычно подвергают специальной обработке, чтобы предотвратить, например, отсыревание. Современные спичкоделательные машины производят сотни миллионов спичек в день.

В заключение посмотрим на производство спичек глазами экономиста. Если принять, что каждый человек в среднем тратит хотя бы одну спичку в день, то, для того чтобы удовлетворить годовую потребность человечества в спичках, необходимо около 20 млн. осин – это почти полмиллиона гектаров первосортного осинового леса.

Не правда ли, накладно? А для тех стран, в которых лесов мало или почти не осталось, это просто не под силу. Пробовали вместо деревянной соломки использовать картонную. Но такие мягкие спички успеха не имели. Они очень неудобны в обращении.

Вот почему широкое распространение получили всевозможные зажигалки – бензиновые, газовые, электрозажигалки для газовых плит и др. И в конечном счете их производство будет обходиться дешевле, чем изготовление спичек.

Значит ли это, что спичка когда-нибудь станет лишь музейным экспонатом? Трудно ответить на этот вопрос. Можно предположить, что производство спичек в будущем может сократиться.

В настоящее время наша страна занимает первое место в мире по производству спичек. Современные спичечные фабрики оснащаются высокопроизводительными автоматами, дающими возможность изготавливать 1 500 000 спичек в час.

С расширением производства совершенствуется технология, осваиваются новые виды спичек, выпускаются охотничьи, штормовые, газовые и сувенирные спички в наборах, красочные этикетки которых отражают наиболее знаменательные события в жизни нашей страны.

Охотничьи спички отличаются от простых тем, что, кроме обычной

головки и соломки, у них имеется дополнительная обмазка ниже головки. Дополнительная зажигательная масса делает спичку долгогорящей с большим жарким пламенем. Горит она около 10 с, тогда как простая спичка всего 2–3 с. Такие спички дают возможность разжечь костер в любую погоду.

Не менее любопытны и штормовые спички. Они не имеют головки, но обмазка «тела» у них значительно толще, чем у охотничьих спичек. Зажигательная масса их содержит много бертолетовой соли, поэтому способность к воспламенению, т. е. чувствительность, таких спичек очень высока. Они горят не менее 10 с в любых метеорологических условиях, даже в штормовую погоду при 12 баллах. Такие спички особенно нужны рыбакам и морякам.

Газовые спички отличаются от обычных тем, что палочка у них длиннее. Сейчас выпускаются спички с соломкой в 70 мм. Такой спичкой можно зажечь сразу несколько конфорок. Добавление в зажигательную массу некоторых солей дает возможность получить цветной огонь: красный, розовый, синий, зеленый, фиолетовый.

Упаковываются спички в коробки различного объема, вмещающие пятьдесят, сто, двести и даже пятьсот спичек. В настоящее время спичечное производство полностью автоматизировано и это позволяет продавать его продукцию по достаточно низким ценам. Ранее бытовало выражение «дешевле спичек», это означает «почти бесплатно».

Конечно, тратить дерево на изготовление спичечной соломки становится все более и более расточительным удовольствием. Ведь на это уходят сотни гектаров добротного леса, в экономии которого теперь заинтересованы практически все страны мира, даже те, которые обладают еще достаточно большими площадями лесных богатств. Объемы современного производства и строительства растут так быстро, что масштабы расходуемой древесины каждое десятилетие значительно увеличиваются. Сейчас стоит во всей полноте задача экономии леса и замены его там, где возможно, изделиями из другого сырья.

Все чаще различные предметы, широко используемые в быту, изготовляются из пластмасс. На мировом рынке в последнее десятилетие заметно снизились цены на поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол и другие материалы.

Достаточно широко в настоящее время обсуждается вопрос изготовления спичек и спичечных коробков из пластмасс для массового потребителя. Если бы это удалось сделать, то в развитии спичечной промышленности произошла бы настоящая революция. На нашей экологически израненной земле удалось бы сохранить сотни гектаров леса, который расходуется значительно быстрее, чем восполняются его запасы.

Однако на деле все оказывается не так просто. Многие пластические материалы трудно поддаются переработке, ими все сильнее загрязняются океан и суша. Крупные промышленные города с трудом справляются с переработкой отходов из пластических материалов, наша когда-то чистая планета задыхается под натиском синтетических отходов. Естественно, спичечные коробки, изготовленные из различных полимерных материалов, после использования спичек будут также небрежно выбрасываться, как это происходит сейчас с подобными изделиями

из картона и древесины. Вот тогда-то, несомненно, Москва и Подмосковье и многие другие города нашей многострадальной планеты оденутся в новый наряд из отходов спичечной продукции. Это уже будет не мифическое платье короля из чудесной сказки великого Андерсена, а инквизиторская тога, изготовленная человеком из полимерных материалов для Земли-матушки.

Так где же выход? Как избежать катастрофы, которая таится в интенсивном распространении изделий из пластика? Выход, конечно, есть. Имеются и начинают все чаще использоваться искусственные материалы, которые под действием солнечного облучения и кислот растворяются в почве. Эти синтетические материалы для изготовления спичечных коробков и спичек будут, несомненно, применяться в ближайшем будущем. Хотя в настоящее время такая продукция значительно дороже подобных изделий из древесины.

Для изготовления очень красивых спичечных коробков из синтетических материалов требуются значительные капиталовложения. На наружных спичечных коробках из пластика выдавливается рисунок и наносится фосфорная масса с помощью специальных машин. Стоимость производства составляет по уровню цен на 1988 г. в марках ФРГ:

внутренняя спичечная коробка	0,00330 марок
наружная спичечная коробка	0,01425 марок
нанесение фосфорной массы	0,00350 марок
выдавливание рисунка ...	0,00745 марок

Таким образом, имеем весьма любопытные цифры, показывающие, что стоимость пустой коробки составляет 0,0285 марок, а изготовление самой пластиковой спички обходится примерно в два раза меньше указанной суммы. Конечно, за истекшие четверть века цена несколько снизилась за счет усовершенствования технологии изготовления, но все равно синтетические спички пока еще не могут конкурировать по стоимости со спичками, сделанными из древесины. Синтетические спички выпускаются малыми партиями в ряде стран Западной Европы. Требуется более дешевое по цене сырье и дальнейшее усовершенствование оборудования. Разве это неразрешимо?

Вспомним, всего каких-то 100 лет назад алюминий был дороже золота и только благодаря созданию нового электрохимического метода его получения он стал доступным и дешевым.

Получение синтетического материала для спичечной палочки, способного заменить спичечную соломку, дающего возможность регулировать температуру и скорость сгорания, вполне возможно с технической точки зрения при решении вопроса массового производства синтетических спичек современной промышленностью.

В настоящее время в Германии фирмой «Райфенхойзер» для изготовления спичечных коробков и спичек используется полистирол, а во Франции начали изготавливать восковые спички, т. е. в создании обыкновенной спички последнее слово еще далеко не сказано. Обширное поле деятельности в этой области с тревогами и удачами ждет молодое поколение. Хочется верить, что и мы откажемся использовать древесину.

УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ

Д. Н. Трифонов

УГЛЕРОД В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Когда употребляют термин «химия углерода», то часто думают, что речь пойдет об органической химии. Действительно, в энциклопедиях, справочниках, словарях и монографиях органическая химия расшифровывается как химия углерода и его соединений. Этих соединений, по современным оценкам, около восьми миллионов.

Но есть среди веществ, содержащих углерод, такие, которые не могут быть причислены к органическим. Эти соединения элемента со многими металлами и неметаллами, в частности его оксиды, разнообразные производные оксидов, соли угольной кислоты – карбонаты. Все они относятся к области изучения неорганической химии. Их, конечно, несравненно меньше, чем органических соединений. Но это не означает, что они менее интересны для исследователей. И в истории химии многие из них сыграли немаловажную роль. Можно даже сказать, что неорганическая химия углерода является в чем-то даже менее изученной областью, чем органическая химия.

В земной коре содержание элемента углерода составляет 0,01% от ее массы, причем в основном он находится в связанном состоянии, главным образом в виде карбонатов (их на нашей планете примерно 10^{16} т). В атмосфере заключено $6 \cdot 10^{11}$ т углекислого газа. В водах нашей планеты растворено углекислого газа еще больше – 10^{14} т. И в то же время в органической природе, в живых организмах содержится лишь 10^{12} т углерода, т. е. меньше, чем в природе неорганической.

Среди всех химических элементов углерод был, пожалуй, первым элементом, с которым соприкоснулся человек. Когда люди овладели искусством добывания огня, углерод в виде древесного угля стал их постоянным спутником. Элементарный характер углерода впервые был установлен А. Лавуазье, в его «Таблице простых тел» углерод фигурировал в качестве простого вещества.

Свободного углерода в природе гораздо меньше. В земной коре элементарный углерод встречается в двух видах – в виде алмаза и графита, являющихся аллотропными модификациями. С определенными оговорками (из-за наличия примесей) можно отнести так называемый аморфный углерод (простейший представитель – древесный уголь), который по свойствам напоминает графит. Наконец, искусственно получен элементарный углерод в виде карбина.

Хотя число химических соединений углерода огромно, при обычных условиях он обладает химической

ассивностью. Только при сравнительно высоких температурах он становится способным к химическим взаимодействиям, оказываясь при этом сильным восстановителем. Наиболее активный – аморфный углерод, наименее – алмаз. Однако алмазы являются слишком ценными минералами, чтобы быть участниками химических реакций...

Пожалуй, наиболее широко известным неорганическим соединением углерода является его оксид углерода (IV) CO_2, обычно именуемый углекислым газом. Это газообразное вещество сыграло чрезвычайно важную роль в эволюции теоретических представлений химии. Впервые оно заявило о себе в известных опытах И. Гельмонта, который в 1620 г., нагревая древесный уголь, наблюдал образование «лесного духа» и рассматривал его как разновидность воздуха. Подлинное открытие углекислого газа связывают с именем Дж. Блэка (1754): его «связанный воздух» получался при прокаливании известняка и белой магнезии или при действии на эти вещества кислот. Благодаря этому в химию вошло представление о том, что в твердых телах может содержаться газ, являющийся разновидностью воздуха, и тот же газ заключается в атмосферном воздухе. Работы Дж. Блэка способствовали стремительному развитию пневматической химии, открытию водорода, азота и кислорода. Полученные результаты подготовили предпосылки для разработки А. Лавуазье кислородной теории горения, произведшей революцию в химии. Сейчас углекислый газ широко используется на практике. В то же время самые разнообразные производства выбрасывают в атмосферу огромные количества оксида углерода (IV), что имеет неприятные экологические последствия.

Каждому школьнику известно, что углекислый газ является ангидридом угольной кислоты H_2CO_3 – слабой двухосновной кислоты. Но правильнее ее было бы назвать метаугольной кислотой. Другая ее форма – ортоугольная кислота H_4CO_4 – неизвестна ни в свободном состоянии, ни в виде солей. Зато известны соли надугольной кислоты $H_2C_2O_6$ и мононадугольных кислот H_2CO_4, H_2CO_5. Эти соединения типа пероксидов и являются сильными окислителями. Таким образом, семейство неорганических угольных кислот является довольно представительным.

Вторым важным оксидом углерода является оксид углерода (II) CO, или угарный газ. В действительности он не имеет никакого запаха, а так называемый запах угара объясняется присутствием в оксиде углерода (II) примесей некоторых органических веществ, образующихся при сгорании топлива. Впервые образование оксида углерода (II) наблюдал, по-видимому, Ж. Лассон в 1776 г., но открытие этого оксида обычно приписывается Дж. Пристли (1799). Это соединение служит исходным сырьем для получения большого ассортимента веществ, в основном органических. Оксид углерода (II) – несолеобразующий оксид и лишь формально может рассматриваться как ангидрид муравьиной кислоты, принадлежащей к органическим соединениям.

Существует тем не менее обширный класс веществ, содержащих CO, которые безо всяких сомнений должны быть причислены к неорганическим.

...Сохранилось свидетельство, что в 1916 г. в Германии на одном

из химических заводов вскрыли старый стальной баллон, в котором в течение нескольких лет хранили под давлением смесь из двух газов – оксида углерода (II) и водорода. Когда газы выпустили, то на дне баллона обнаружили немного жидкости светло-коричневого цвета с неприятным запахом. Анализ показал, что жидкость эта – известное, но очень редко получаемое и малоизученное соединение, в котором на один атом железа приходится пять молекул угарного газа, т.е. $Fe(CO)_5$, или пентакарбонил железа. Водород, находившийся в баллоне, сделал его поверхность активной, восстановив оксиды железа до металла. Оксид углерода (II), находясь под давлением, прореагировал с восстановленным железом. Выяснив механизм реакции, химики на этом заводе сконструировали аппарат для получения пентакарбонила железа, который вдруг обнаружил практическую пригодность в качестве антидетонатора моторных топлив.

А самый первый из карбонилов – тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$ был получен еще в 1889 г. Существует версия, что его получили независимо друг от друга в один и тот же день – 15 июня – М. Бертло во Франции и Г. Монд в Англии.

В настоящее время известно несколько десятков карбонилов, их общая формула записывается как $Me_m(CO)_n$. Если в молекуле карбонила содержится более одного атома металла, то такие карбонилы называются многоядерными. Наиболее изучены карбонилы переходных металлов, причем особую склонность к образованию карбонилов проявляют железо, кобальт, никель и почти все платиновые металлы, а также некоторые элементы VI*б*- и VII*б*-подгрупп, например хром, молибден, вольфрам, рений, марганец. При обычных условиях жидкостями являются лишь карбонилы $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$ и $Os(CO)_3$. Все остальные представляют собой твердые кристаллические вещества. Наконец, все карбонилы отличаются высокой устойчивостью по отношению к различным химическим реагентам.

Эти соединения оказались очень интересным объектом для теоретической химии. На первый взгляд в их молекулах нейтральные атомы металлов соединены с нейтральными молекулами CO, т.е. металлы в карбонилах имеют степень окисления, равную нулю. Долгое время вопросы о характере химической связи, внутреннем строении и причинах устойчивости карбонилов относились к числу наиболее трудных для объяснения с теоретических позиций. Но и те объяснения, которые существуют теперь, едва ли можно считать исчерпывающими. Они основаны на представлениях квантовой механики и довольно сложны.

Есть у углекислого и угарного газа третий собрат – еще один оксид – C_3O_2. Его называют недоокисью углерода. Он может рассматриваться как ангидрид органической малоновой кислоты $CH_2(COOH)_2$. Если от нее с помощью фосфорного ангидрида отнять воду, то получится C_3O_2. По молекулярному строению этот третий оксид углерода может быть отнесен к своеобразным карбонилам углерода $C(CO)_2$. В отличие от CO_2 и CO он неустойчив и уже при температуре 40 °C разлагается с образованием углекислого газа и элементарного углерода.

Исчерпывается ли этой троицей число оксидов углерода? Оказывается, что нет. Если при слабом нагре-

вании подействовать на металлический калий оксидом углерода (II), то образуется любопытное соединение состава $K_6C_6O_6$ – белое кристаллическое вещество, чрезвычайно взрывчатое. Однако калий от него легко отщепляется, и при этом образуется кислородное соединение углерода C_6O_6 – еще один оксид, носящий название трихинона. Правда, его часто считают продуктом полимеризации молекул CO. Наконец, на страницах научных журналов появлялись сообщения о вероятном существовании таких экзотических оксидов углерода, как C_5O_2 и C_2O.

В какой бы форме мы ни взяли элементарный углерод, он остается совершенно инертным при комнатной температуре по отношению к концентрированным кислотам и щелочам. Лишь при нагревании выше температуры 100 °C он вступает с ними – и то неохотно – в разные химические взаимодействия. Неожиданные результаты наблюдаются при окислении графита или аморфного углерода в смеси концентрированных растворов азотной кислоты и хлората калия. Конечный продукт реакции – органическая меллитовая кислота $C_6(COOH)_6$. Промежуточное же вещество – твердое желтое соединение, которому дали название графитовой кислоты или оксида графита. Точная формула этого продукта неизвестна. Делались разные предположения: $C_6(OH)_3$, $C_8O_4H_2$, $C_{11}H_4O_5$... Скорее всего состав графитовой кислоты непостоянен и зависит от качества исходного углерода и продолжительности протекания реакции. И тем не менее ей нельзя отказать вправе считаться представителем неорганических кислот углерода.

Словом, область простейших кислородных соединений углерода – оксидов и неорганических кислот – отнюдь не принадлежит к тем областям химического познания, которые изучены, так сказать, вдоль и поперек. Возможно, это объясняется сосредоточением основного внимания на органических соединениях углерода и в какой-то степени ослаблением интереса к его неорганическим производным.

Давайте познакомимся еще с одним классом таких производных – бинарными соединениями углерода с металлами, или карбидами. Первые их представители были известны еще в конце XVIII в., но широкие исследования карбидов развернулись в 80-х годах XIX в., после изобретения французским химиком А. Муассаном высокотемпературной печи, позволявшей получать температуры до 3000 °C. В настоящее время синтезированы карбиды практически всех металлов, а из неметаллов – бора и кремния. Основные методы синтеза – высокотемпературное прокаливание смеси металла или его оксида с углеродом в инертной (He, Ar) либо восстановительной (CO, H_2) атмосфере.

Все карбиды – твердые темные порошки кристаллического строения. Их нельзя растворить ни в одном из известных растворителей. Кроме того, они нелетучи. Поэтому их действительные относительные молекулярные массы неизвестны и состав соединений выражают простейшими формулами, например CaC_2, SiC, Fe_3C, WC.

Существуют различные классификации карбидов. Одни учитывают кристаллическое строение различных карбидов, в других за основу принята химическая природа, а именно отношение карбидов к воде и разбавленным кислотам. Часть карбидов разлагается водой и кис-

лотами, но при этом могут выделяться продукты разложения трех типов: ацетилен, метан или смесь различных газов.

С выделением ацетилена разрушаются обычно карбиды элементов, относящихся к I–III группам периодической системы, а также некоторых металлов IV–VI групп. Их называют еще солеобразными карбидами, поскольку они содержат анионы углерода и катионы металлов. Такие карбиды представляют собой как бы продукты замещения атомами металлов атомов водорода в ацетилене. Отсюда другое название подобных карбидов – ацетилениды. Они содержат в составе анион $[C{\equiv}C]^{2-}$. Общие формулы карбидов этого типа записываются как Me_2C_2, MeC_2 и Me_2C_6 для одно-, двух- и трехвалентных металлов соответственно.

С выделением метана разлагаются водой и разбавленными кислотами лишь два карбида: Be_2C и Al_4C_3. Их тоже можно рассматривать в качестве продуктов замещения атомов водорода в метане на атомы указанных металлов. Довольно большая группа карбидов дает при разложении смесь газов, например метана и водорода.

Отметим, что способность карбидов образовывать углеводороды при разложении водой в свое время легла в основу предложенной Д. И. Менделеевым в 1877 г. теории неорганического происхождения нефти.

Те же карбиды, на которые вода и разбавленные кислоты никакого действия не оказывают, являются устойчивыми к действию и других химических реагентов. Их можно разрушить лишь сплавлением со щелочами. К ним относятся карбиды хрома, молибдена, вольфрама, ванадия, ниобия и тантала. Интересно, что некоторые из них являются одними из самых тугоплавких веществ. Так, карбид ниобия плавится при 3500 °С, а карбид тантала – при 3380 °С.

Многие карбиды находят разнообразное техническое применение, особенно карбид кальция CaC_2. При обычных условиях он реагирует с водой с образованием ацетилена, являющегося исходным продуктом для синтеза большого количества разнообразных органических соединений. Однако если ту же реакцию проводить при температуре красного каления и действовать на карбид водяным паром, то вместо ацетилена образуются оксид углерода (IV) CO_2 и водород H_2. Карбид кремния по своей твердости лишь немного уступает алмазу. Этот карбид, называемый карборундом, используют для обработки твердых материалов. Так как он отличается и высокой электрической проводимостью, то его применяют в конструкциях электропечей.

Вернемся снова к соединениям углерода с неметаллами. Характерными для него соединениями являются галогениды. Они образуют многочисленную группу соединений, причем только четырехфтористый углерод образуется при непосредственном взаимодействии элементов, остальные же галогениды получают косвенным путем. Тетрагалогениды, а также смешанные галогениды рассматривают как производные углеводородов, в которых все атомы водорода замещены атомами галогенов. Поэтому галогениды углерода часто рассматривают и в курсах по органической химии, хотя с неменьшими основаниями данные соединения причисляются к неорганическим. Четырехфтористый угле-

род – бесцветный газ, без запаха, плохо растворим в воде и является химически устойчивым. Тетрахлорид углерода – химически инертная негорючая жидкость, являющаяся прекрасным растворителем. Тетрафториды брома и иода – окрашенные твердые кристаллические вещества.

Фторуглероды метко окрестили веществами, обладающими «алмазным сердцем и шкурой носорога». По своим физическим свойствам они очень похожи на углеводороды. Но в отличие от них чрезвычайно нереакционноспособны и устойчивы по отношению к нагреванию. Эти особенности обусловили их практическое применение. Пластмассы из фторуглеродов – тефлоны, помимо редкой химической устойчивости, еще и сохраняют свои свойства при температуре до 300°. Тефлон иногда образно называют органической платиной.

Смешанные галогениды, такие, например, как CF_2Cl_2, служат рабочим веществом в холодильных установках (под названием фреона). Вообще говоря, соединения углерода с такими неметаллами, как галогены, сера и азот, представляют собой вещества, в равной степени интересные и для неорганической и для органической химии. Это действительно своеобразная промежуточная область химического исследования. Особый теоретический интерес представляет изучение соединений углерода с другими элементами II периода менделеевской таблицы. В качестве примеров можно привести следующие. Широко известно простейшее соединение углерода с азотом – циан $(CN)_2$. Менее известен так называемый оксициан $(NCO)_2$. И настоящий химический раритет представляет малоустойчивый фтороксициан FNCO – соединение, образованное из четырех стоящих рядом элементов II периода периодической системы. Едва ли можно найти другое вещество подобного сорта.

Химический элемент углерод приобрел чрезвычайно важное значение потому, что в 1961 г. была введена новая шкала для атомных масс. За единицу в этой шкале принята $^1/_{12}$ часть массы атома нуклида ^{12}C – углеродная единица. Сама шкала носит название углеродной. Она пришла на смену кислородной шкале, использование которой было сопряжено с некоторыми неудобствами. Таким образом, в современной атомистике роль углерода чрезвычайно велика.

И. С. Дмитриев

МНОГОЛИКИЙ УГЛЕРОД

Алмаз по праву считается «царем камней». Пожалуй, ни с одним из драгоценных камней не связано столько легенд, преданий и драматических историй, как с алмазом.

Обычно алмазы бесцветны, хотя встречаются и окрашенные образцы. Из окрашенных разновидностей чаще всего находят желтоватые и коричневатые, реже зеленые, голубые и др.

Кристаллы алмаза обладают оптической изотропностью, т.е. свет в них распространяется одинаково во всех направлениях. Наиболее распространенная форма алмазных

кристаллов октаэдрическая, реже можно встретить тетраэдры и другие формы. Уникальные ювелирные свойства алмаза во многом определяются высоким показателем преломления: $n = 2{,}40 \div 2{,}48$.

Для алмаза характерно высокое электрическое сопротивление наряду с самой высокой при комнатной температуре теплопроводностью. По твердости алмаз превосходит подавляющее большинство веществ.

В 1812 г. немецкий ученый Фридрих Моос предложил свою ставшую затем общепринятой шкалу твердости: от 1 до 10. Твердость алмаза по этой шкале Мооса равна 10, а абсолютная твердость алмаза почти в 100 раз больше, чем у кварца. Но высокая твердость в данном случае связана с высокой хрупкостью. В этом смысле название «алмаз», происходящее от греческого *αδαμασ* – несокрушимый, неизменный, не вполне точно. «Сокрушить» алмаз можно ударом о какой-нибудь твердый предмет или сжиганием.

Однако в древности думали иначе. Тит Лукреций Кар и Плиний Старший считали, что алмаз не только не горит, но его нельзя расколоть ударом молота. «Испытание,– пишет Плиний,– производится на наковальне, на которую кладут алмаз, по которому ударяют молотом; тогда оказывается, что алмаз отталкивает молот, между тем как от удара наковальня иногда трескается».

В легенде о Прометее рассказывается, что похититель огня был прикован к скале алмазными цепями. В другом известном мифе говорится об алмазном шлеме Геракла. Интересно, что и в средние века это заблуждение сохранялось. Так, например, в 1476 г., во время междоусобной войны между бургундским герцогом Карлом Смелым и французским королем Людовиком XI за Эльзас и Лотарингию, швейцарские воины, сражавшиеся на стороне короля, ворвались во время одного из сражений в палатку Карла Смелого. Увидев там много драгоценностей, молва о которых ходила по всей Европе, они решили проверить их подлинность. Все камни, напоминавшие алмазы, испытывались ударом молота. Видя, что драгоценности превращаются в порошок, швейцарцы решили, что это не алмазы.

Почему же это ошибочное мнение держалось так долго? Дело в том, что алмазы ценились очень высоко, добыча их стоила большого труда и пожертвовать алмаз на исследования многие столетия охотников не находилось.

В древности считали, что алмазы, как, впрочем, и другие драгоценные камни, обладают чудодейственной силой: «Человек, носящий алмазы, пользуется царской милостью, его мнение уважается всеми, он не знает болезней желудка, до глубокой старости сохраняет память и веселое расположение духа... Алмаз уничтожает действие яда, рассеивает пустые бредни, освобождает от пустых страхов».

Добываемые природные алмазы в основном представляют собой маленькие кристаллики массой в доли каратов. Карат – единица измерения массы алмаза (1 карат – 200 мг).

Крупный алмаз массой в 20 каратов – редкость, не говоря уже об алмазах массой в 500–600 каратов и выше. Каждый такой гигант имеет свое название и, как правило, увлекательную, драматическую «биографию». Возьмем, к примеру, историю алмаза «Орлов», хранящегося ныне в Алмазном фонде. Он был найден в начале XVII в. в Голконде (Индия)

на прииске Коллур. Его первоначальная масса составляла около 300 каратов. Это был один из двух природных осколков большого алмаза Великих Моголов – древних правителей Индии. Шах-Джихан, один из Великих Моголов, приказал его перегранить, после чего масса алмаза стала равной 200 каратам. В результате дворцового переворота в 1665 г. Шах-Джихан попал в плен к собственному сыну – Ауренг-Зебу, захватившему власть. Алмаз перешел к новому повелителю. В 1739 г. начался захват Индии правителем Ирана Надир-шахом Афшаром. Однако Надир-шах не остался надолго в завоеванной стране и в том же году ушел обратно в Иран, ограбив Дели и прихватив с собой огромные богатства, хранившиеся в казне Великих Моголов, в том числе и два знаменитых алмаза. При Надир-шахе алмаз, называвшийся ранее «Великий Могол», получил новое имя «Дерйа-и нур» – море света. После убийства Надир-шаха (1747) «Дерйа-и нур» был украден одним французским гренадером и попал на рынок в Амстердам, где его и купил в 1772 г. граф Орлов в подарок Екатерине II. В России алмаз получил имя «Орлов» и был вставлен в царский скипетр.

Один из крупнейших алмазов – «Куллинан» был обнаружен 27 января 1905 г. в районе г. Претория (Южная Африка). Первоначальная масса его составляла 3106 каратов, т.е. 621 г, и стоил он 9 миллионов фунтов стерлингов. «Куллинан» был подарен английскому королю Эдуарду VII. При обработке алмаз был расколот на 105 частей, наибольшая из которых – «Звезда Африки», ее масса 516,5 карата.

Что же представляет собой алмаз? Почему он обладает столь замечательными свойствами? Ответ на этот вопрос был получен не сразу. Первый шаг в изучении природы алмаза был сделан, по-видимому, Р. Бойлем (1627–1691), который установил, что при сильном нагревании алмаз исчезает.

Что же происходит с алмазом при нагревании: улетучивается он или сгорает?

На этот счет были разные мнения. Ювелиры и минералоги считают, что алмаз – разновидность кварца и потому не горит, а испаряется. Аналогичного мнения придерживался и учитель А. Лавуазье – Г. Руэль. Однако сам А. Лавуазье решил спор иначе. Он проделал в 1772 г. ряд блестящих опытов, где сумел доказать, что алмаз горит и в результате горения образуется «связанный воздух» – CO_2. Позже опыты А. Лавуазье были повторены многими учеными. Так, например, в 1797 г. С. Теннант, врач из Кембриджа (Англия), показал, что алмаз состоит только из углерода. В 1814 г. другой английский ученый – Г. Дэви опытным путем подтвердил, что алмаз представляет собой разновидность углерода, т.е. является «родным братом» графита и обычной сажи.

Но оставался еще один вопрос: в чем причина столь разных свойств веществ, состоящих из одного и того же элемента? Какова внутренняя структура алмаза и графита?

В 1913 г. английские ученые, отец и сын Брэгги, изучили методом рентгеноструктурного анализа кристаллы алмаза. Они установили, что структурный элемент кристаллической решетки алмаза представляет собой тетраэдр, где каждый атом углерода окружен на равных расстояниях четырьмя другими атомами. Все атомы в кристалле связаны

между собой прочными ковалентными связями длиной 0,154 нм.

Таким образом, алмаз представляет собой как бы одну гигантскую молекулу с симметричными и прочными связями, чем и объясняется его большая твердость и химическая стойкость.

В графите атомы расположены слоями, причем в каждом слое они образуют как бы сетку из правильных шестиугольников. При этом атом углерода одного слоя расположен над центром шестиугольника другого слоя. Расстояние между ближайшими атомами углерода внутри слоя равно 0,142 нм (энергия связи составляет 716 кДж/моль), расстояние же между слоями значительно больше – 0,335 нм, а энергия связи много меньше, около 17 кДж/моль. Поэтому графит довольно мягок, легко расслаивается, а химически несколько активней алмаза.

В настоящее время известно около десяти фаз углерода – алмаз, графит, карбин (о нем см. далее), лонсдейлит и др.

Из сопоставления теплот сгорания трех наиболее известных модификаций углерода: алмаза (–395,3 кДж/моль), графита (–393,5 кДж/моль) и карбина (–360,0 кДж/моль) – видно, что при стандартных условиях алмаз наименее стабилен. Но его переходу в другие модификации препятствует высокая энергия активации, т.е. алмаз при комнатной температуре и обычном давлении как бы заморожен. Лишь при температурах свыше 1000 °C (при давлении 1 атм) он начинает превращаться в графит с заметной скоростью. Обратный же переход графит → алмаз сопровождается уменьшением объема (плотность графита 2,2 г/см^3, алмаза 3,51 г/см^3) и, кроме того, является эндотермическим процессом. В результате для его осуществления требуются высокие давление и температура.

Первые попытки получить искусственные алмазы осуществлялись еще алхимиками, но мы остановимся на более поздних экспериментах, самыми интересными из которых были опыты Б. Хэннея (1880) и А. Муассана (1896).

Б. Хэнней заполнял железные трубки смесью керосина, костного масла и металлического лития. Затем трубки заваривал, нагревал в течение 14 ч и резко охлаждал в ледяной воде. В одной из уцелевших после такого испытания трубок были обнаружены двенадцать закопченных кристалликов. Много лет пролежали они в Британском музее всеми забытые, пока в 1943 г. не было доказано с помощью рентгеноструктурного анализа, что 11 из них – алмазы. Однако воспроизвести опыт Б. Хэннея с положительным результатом ученым не удалось. И по сей день эти первые искусственные алмазы хранятся в Британском музее.

Профессор химии Высшей фармацевтической школы в Париже Анри Муассан пытался получить в начале XX в. алмаз из расплава углерода в железе при нагревании в электропечи до 3000–4000 °C с последующим резким охлаждением образовавшейся смеси. Резкое охлаждение давало сильное сжатие смеси. Однако, несмотря на столь жесткие условия эксперимента, алмазов А. Муассан не смог получить. И лишь позже были теоретически найдены условия образования алмаза.

В 1939 г. советский физик Овсей Ильич Лейпунский рассчитал условия, при которых графит переходит

в алмаз: давление $\sim 70 \cdot 10^8$ Па и температура $\sim 1600–2000\,^{\circ}C$.

И действительно, в 1954 г. сотрудники фирмы «Дженерал электрик» (США) получили искусственные алмазы в виде мелких черных кристалликов массой до 0,05 г при давлении около $101 \cdot 10^8$ Па и температуре $2600\,^{\circ}C$. Впоследствии было установлено, что если использовать переходные металлы (Fe, Ni, Pd, Pt) в качестве катализаторов, то давление можно снизить (особенно в случае Fe) до $50 \cdot 10^8$ Па, а температуру – до $1200\,^{\circ}C$ и ниже.

В СССР синтез из графита был осуществлен в Институте физики высоких давлений АН СССР под руководством акад. Л. Ф. Верещагина. В 1961 г. в нашей стране началось промышленное получение алмазов.

В настоящее время разработано множество вариантов синтеза алмазов при высоких статистических или динамических (когда используется энергия взрыва) давлениях.

А можно ли получить алмаз при низких давлениях? Первое упоминание о возможности такого процесса содержится в работе О. И. Лейпунского, причем им было отмечено, что «условия для эксперимента очень трудные, но не безнадежные».

В 1956 г. член-корреспондент АН СССР Б. В. Дерягин и академик Б. В. Спицын получили первое в мире авторское свидетельство на метод выращивания алмазов при низких давлениях. Вслед за этим появилось большое количество патентов в США, ФРГ, Англии на различные способы получения искусственных алмазов при низких давлениях.

Интерес к этим способам связан с возможностью создания тонких алмазных пленок.

Алмазы очень нужны современной промышленности. Сейчас только 5–7% мировой добычи алмазов идет на ювелирную обработку, все остальные – в металлургию и машиностроение (резцы, сверла, фрезы, пилы и другие режущие и абразивные инструменты), в радиоэлектронику и приборостроение (производство опор и подшипников для особо точных приборов, порошки для обработки часовых камней, использование алмазов в качестве полупроводников и т. д.), в геологоразведку и горную промышленность (буровые установки и инструменты) и т. д.

Использование алмазов позволяет сэкономить миллионы рублей: 1 карат синтетических алмазов дает 100 и даже более рублей чистого дохода.

Теперь несколько слов об истории изучения графита. Отметим следующие основные вехи:

Алхимики считали графит разновидностью свинцового блеска.

1740 г. – немецкий химик и медик Иоганн Генрих Потт (1692–1777) показал, что графит к свинцу отношения не имеет.

1779 г. – выдающийся шведский химик Карл Вильгельм Шееле (1742–1786) сжигает графит в струе кислорода.

Вероятно, этим же годом следует датировать введение самого термина «графит» (от греч. γραφω – пишу) немецким минералогом Абрамом Готлибом Вернером.

1792 г. – К. Шееле окончательно приходит к выводу о том, что графит – это разновидность угля.

Следующая дата – 1799 г. – представляется особенно важной. В этом году французы Л. Гитон де Морво и Р. Клуэ, осторожно нагревая алмаз без доступа воздуха, превратили его в графит. Более того, Гитон де

Морво установил, что при сжигании равных количеств графита, алмаза и угля образуются равные количества углекислого газа.

Финалом этих поисков стали труды И. Я. Берцелиуса, в которых он впервые описал уголь, алмаз и графит как аллотропные модификации углерода (1840). Им же было введено в химию понятие аллотропии.

Графит раньше в основном применялся как пищущее средство (кстати, в России в XVIII в. его называли карандашом от монгольского «кара» – черный и «таш» – камень). С XIX в. и по сей день используют графитовые электроды в металлургии и химической промышленности, например в производстве алюминия: металл осаждается на графитовом катоде. Сейчас нашли применение графитизированные стали, т. е. стали с добавлением монокристаллов графита. Эти стали используют при изготовлении коленчатых валов, поршней и других деталей, где особенно важна высокая прочность и твердость материала.

Способность графита расщепляться на чешуйки позволяет делать на его основе смазочные вещества. Графит – прекрасный проводник теплоты (иногда говорят, что графит – это металлоподобный углерод). При этом он может выдержать значительные температуры, до 3000 °C и выше. К тому же он химически довольно стоек. Эти свойства нашли применение в производстве графитовых теплообменников и в ракетной технике (для изготовления рулей сопловых аппаратов).

В 1896 г. в Ниагаре (США) был разработан промышленный способ получения графита (графита Ачесова). По одному из вариантов этого метода смесь угля и оксида кремния (II) нагревают в электропечи, при этом кремний восстанавливается и образует с углеродом карбид SiC. При температуре выше 2250 °C карбид кремния диссоциирует на графит и летучий кремний, который снова соединяется с углеродом в «холодных» частях печи.

Сравнивая графит с алмазом, обычно отмечают малую механическую прочность первого, но это справедливо лишь при обычных условиях. Чем выше температура, тем прочнее графит – поистине уникальное явление, не говоря о том, что графит прекрасно выдерживает резкие перепады температур. Поэтому из смеси графита с глиной делают тигли для плавки стали и цветных металлов.

Ткани из графитовых волокон применяют в радиолампах, а сами волокна получают из полимерных волокнистых материалов при 3000 °C.

Свойство графита замедлять быстрые нейтроны позволяет использовать его в ядерных реакторах в качестве отражателя.

В последнее время широкое распространение получили графитопласты – пластмассы, содержащие в качестве наполнителя природный или искусственный графит и обладающие рядом ценных свойств. Так, например, ангемит – полимер на основе искусственного графита и фенолоформальдегидной смолы – обладает высокой теплоемкостью, не разрушается под действием солей, кислот, щелочей, органических растворителей. Ангемит применяют как хороший антикоррозийный материал, обладающий высокой тепло- и электропроводимостью. Его используют при изготовлении теплообменников, химической аппаратуры, трубопроводов, электродов и т. д.

Помимо ангемита, наша промышленность выпускает и другие графитопласты с большой механической прочностью, которые можно использовать в производстве подшипников, поршней и других деталей машин. Изделия из графитопластов способны выдерживать большие механические нагрузки и скорости. Их можно использовать в тех частях механизмов и машин, в которых велико трение и которые работают без смазки или в агрессивных средах.

Большое значение в получении полимеров имеют графитовые волокна. Полимеры на их основе обладают высокой термостойкостью и способностью работать долгое время при повышенной температуре. Такие материалы бывают прочнее стали.

Последние 10 лет важное значение приобрела стеклообразная форма углерода – стеклоуглерод. Он обладает высокой прочностью и термостойкостью, непроницаем для газов, что позволяет его использовать в химической промышленности (при плавлении тугоплавких металлов). Стеклоуглеродные электроды постепенно начинают вытеснять платиновые. Наметились широкие перспективы использования стеклоуглерода в авиации и приборостроении. В одной статье трудно рассказать о всех областях применения графита и алмаза. В заключение скажем, что в начале 1960-х годов была открыта еще одна модификация углерода – карбин.

Карбин представляет собой порошок *глубокого* черного цвета с вкраплением более крупных частиц. Электроны в атоме углерода в карбине имеют *sp*-гибридизацию, т. е. это цепочечный полимер, который встречается в виде двух форм:

полиинoвой с чередованием тройных и одинарных углерод-углеродных связей:

$$\ldots -C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C- \ldots,$$

кумуленовой с непрерывной системой двойных связей:

$$\ldots =C=C=C=C=C= \ldots$$

Оказалось, что карбин – самая термодинамически устойчивая форма элементного углерода. В тех условиях, при которых графит переходит в алмаз за 30 мин, карбин не изменяется и после 15 ч выдержки.

Тогда же, в начале 1960-х годов, был открыт и так называемый зеркальный углерод, имеющий, как и графит, слоистое строение, но связи между слоями здесь не слабые межмолекулярные, как в графите, а химические, более прочные. Одна из важнейших особенностей зеркального углерода (кроме твердости, стойкости к высоким температурам и т. д.) – его биологическая совместимость с живыми тканями.

А. М. Смолеговский

КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

«Силиций», «силициевое начало», «кремнистость», «кремнеземий» – так назывался в русской химической литературе элемент № 14 периодической таблицы Д. И. Менделеева. Современный термин «кремний» ввел русский ученый Г. И. Гесс в 1834 г. Сообщение об открытии элемента было сделано шведским ученым Я. Берцелиусом в 1824 г. Он

назвал новый элемент силицием от латинского слова silix – кремень и обозначил символом Si. Продукт (Si) – порошок бурого цвета, полученный в результате следующей реакции: $K_2SiF_6 + 4K = Si + 6KF$, Берцелиус считал аморфным. В действительности же он имел дело с мелкокристаллической разновидностью кремния. Вскоре немецкий ученый Ф. Велер и французский ученый А. Сент-Клер Девиль открыли вторую, крупнокристаллическую модификацию этого элемента.

Кристаллический кремний (такое название утвердилось за его разновидностью, открытой Ф. Велером и А. Сент-Клер Девилем) обладает металлическим блеском, характеризуется небольшой электрической проводимостью и имеет температуры плавления и кипения соответственно 1423 °С и 2680 °С. Плотность его равна 2,3 г/см^3. Он более химически инертен, чем аморфный кремний, как по традиции именуют модификацию, открытую Я. Берцелиусом. Аморфный кремний уже при обычных условиях взаимодействует с фтором, а при 500 °С – с кислородом, хлором и серой. Реакция с кислородом протекает с большим выделением теплоты: $Si + O_2 = SiO_2 + 850$ кДж. Кислоты не действуют на кремний, но он активно реагирует со щелочью с образованием соли и водорода: $Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2$. Соединения кремния с металлами (силициды) получают при высокой температуре: $4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO$.

Промышленный способ получения кремния взаимодействием в газовой фазе цинка с четыреххлористым кремнием был впервые предложен выдающимся русским химиком Н. Н. Бекетовым в 1865 г. Этот способ с успехом применяется в настоящее время. В 1904 г. инженер Фрэнк Тоун получил 500 кг технически чистого кремния, используя в качестве сырья смеси кремнезема и кокса. Однако он не смог найти рационального применения новому материалу. Выручила фирма «Карборундум компани», наладившая выпуск химической посуды из этого «ненужного» продукта.

Прошло несколько лет, и оказалось, что кремний необходим при производстве нержавеющих сталей, при литье под давлением, при изготовлении электрических сердечников для трансформаторов и др. Вообще в развитии электротехнической промышленности кремний и его соединения сыграли очень значительную роль, и об этом будет сказано дальше. Здесь же отметим, что без кремниевых электрических сердечников было бы невозможно распределение тока высокого напряжения в силовых установках. А следовательно, вместо современных электростанций-гигантов существовала бы сеть небольших электростанций.

Современное производство кремния включает получение продукта сверхвысокой чистоты (99,99999999% – «десять девяток»). Он обладает свойствами, необходимыми для атомной, радиолокационной и полупроводниковой техники и электроники. В монокристаллах, т. е. в специально выращенных отдельных кристаллах сверхчистого кремния, имеют место процессы, подобные происходящим в электронных лампах. Для получения кремния сверхвысокой чистоты потребовалось создание принципиально новой технологии, разработка которой в свою очередь заставила по-новому взглянуть на такие процессы, как растворимость в твердой

фазе, рост кристаллов, образование центров кристаллизации, диффузия и др.

Особое место среди неорганических соединений кремния занимают кремнезем и силикаты – соли кремниевой кислоты.

Кремнезем имеет свыше 20 аллотропических форм. Часть из них – кристаллические (кварц, тридимит и кристобалит), другие – скрытокристаллические (агат, оникс, халцедон), но есть и аморфные (опал и др.). Все они обозначаются одной и той же формулой SiO_2, установленной лишь в начале 1860-х годов. Первоначально кремнезем относили к группе «простых веществ, солеобразующих и землистых» (А. Лавуазье, 1789). Но в 1810 г. Я. Берцелиус доказал, что это не простое вещество, а соединение.

Трудно переоценить роль кремнезема в жизни человека и природных процессах. Первым оружием и одновременно орудием труда доисторического человека был камень, а древнейшей посудой – изделия из глины, т. е. в обоих случаях человек имел дело с кремнеземом и силикатами.

Кремнезем входит в состав растительных (диатомовые водоросли, хвощ) и животных (кремниевые губки, радиолярии) организмов, неся ответственность за образование твердых скелетных частей и тканей. В то же время он может оказывать вредное биологическое действие на человека: вызывает заболевание силикоз (поражение дыхательных органов мелкодисперсной пылью SiO_2) и образование камней в почках, поджелудочной железе.

Недостаток силикатов в почве замедляет рост кукурузы, бобов, ячменя. Напротив, их присутствие обусловливает синергический эффект – резко повышает усваиваемость растениями фосфорной кислоты.

Велика роль кремнезема и силикатов в земной коре (литосфере), которая, по существу, состоит из связанных между собой атомов кремния и кислорода с включенными в эту гигантскую трехмерную сетку атомами металлов и других элементов. В земной коре массовая доля кремнезема и силикатов составляет около 90%.

Ценные качества силикатного сырья люди используют уже несколько тысячелетий, открывая для себя новые свойства этого материала. В наши дни силикаты составляют большую долю промышленной продукции. И нет никаких ограничений для сохранения этого положения, так как запасы их неисчерпаемы. Что же изготавливают из силикатов? Прежде всего вяжущие вещества (цементы и др.), стекло, включая хрусталь, тонкую керамику (фарфор, фаянс). В 1950 – 1960-х гг. налажено производство ситаллов – стеклокристаллических материалов.

Отличительная черта современного производства заключается в том, что оно опирается на детально разработанное учение о силикатах. В создании последнего принимали участие как химики, так и минералоги, геохимики, кристаллографы и петрографы. Но решающий вклад внесли физики.

Химию XIX в. можно назвать «химия жидкого состояния». Если вещество не удавалось перевести в раствор, то химические операции на этом заканчивались. Силикаты же, как правило, нерастворимы, химически пассивны и имеют высокую температуру плавления. Поэтому судить об их строении с помощью химических превращений в XIX в. было почти невозможно.

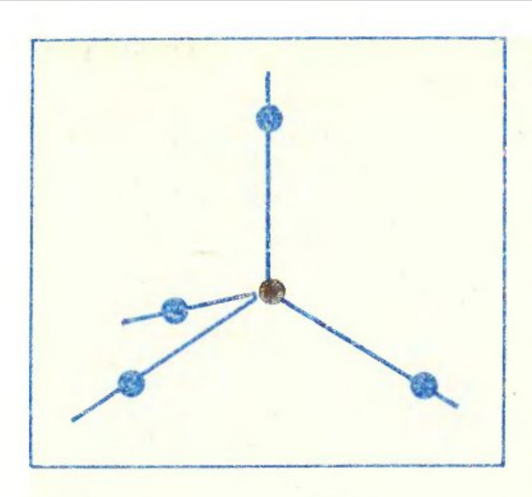


Рис. 12. Схема тетраэдра [SiO_4]

Только после создания английскими физиками У. Г. и У. Л. Брэггами метода рентгеноструктурного анализа появилась возможность «заглянуть внутрь» кристаллических силикатов. Это было сделано в 1926–1931 гг. в Манчестере У. Л. Брэггом и его сотрудниками, которым удалось определить структуру (т. е. пространственное расположение атомов) большинства типичных представителей различных групп силикатных минералов. Они расшифровали 40 из более чем 400 существующих в природе силикатов. Что же они установили? Во-первых, отсутствие молекул. В кристаллической структуре силикатов все атомы оказались связанными между собой, и кристалл представляет как бы одну гигантскую молекулу. При переходе в расплав (раствор) он распадается на неодинаковые части, разрываются химические связи, и поэтому ни о каких силикатных молекулах не может быть и речи. Все силикатные структуры построены путем последовательного соединения тетраэдров (рис. 12), а их разнообразие связано с различными способами таких соединений (рис. 13). Главная роль в построении структуры силикатов принадлежит, согласно У. Л. Брэггу, «жесткому» кремнекислородному радикалу, а катионы (Fe, Mn, Mg и др.) лишь заполняют пустоты между тетраэдрами, и их расположение полностью зависит от геометрических особенностей первого.

Взгляды У. Л. Брэгга безраздельно господствовали в науке более 25 лет. Но в 1950–1960 гг. академик Н. В. Белов и его ученики впервые расшифровали структуру силикатов, содержащих крупные катионы кальция: эпидот $Ca_2(Fe^{\cdots}, Al)Al_2[O \times |OH|SiO_4|Si_2O_7]$, ильваит $Ca^{\cdot\cdot}Fe^{\cdots}[OH|O|Si_2O_7]$, куспидин $Ca_4[F, (OH)_2|Si_2O_7]$ и др. (формулы силикатов даны по Штрунцу). В свете их изучения Н. В. Белов пришел к выводу о неверности брэгговского положения о большой жесткости построек из тетраэдров [SiO_4]. Напротив, эти конструкции пластичны и способны, по выражению Н. В. Белова, «приспосабливаться» к узору, заданному крупными катионами Ca. Поэтому главным элементом структуры силикатов кальция служат именно катионы. Этот принцип ведущей роли крупных катионов при построении силикатных структур лежит в основе современной кристаллохимии силикатов.

Другой важной областью химии кремния являются кремнийорганические соединения, большую часть которых составляют синтетические продукты. Прежде всего обратим внимание на различие понятий «органические соединения кремния» и «кремнийорганические соединения». Например, $Si(OC_2H_5)_4$ относится к первой группе, а $Si(C_2H_5)_4$ – ко вто-

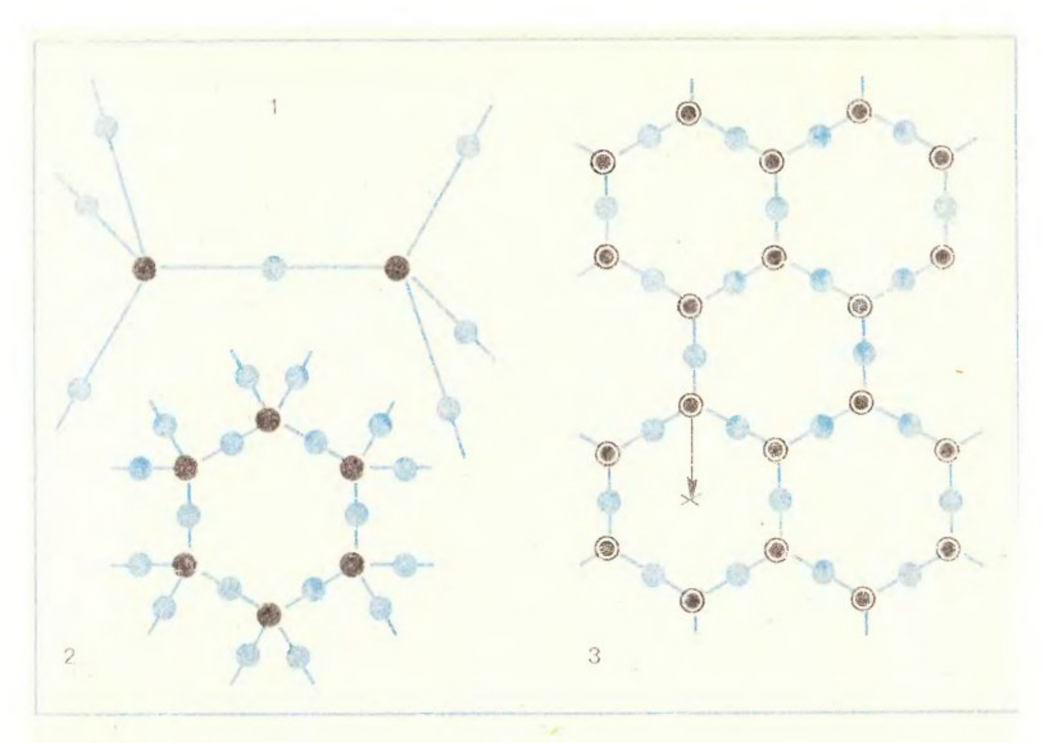


Рис. 13. Различные способы соединения тетраэдров

рой, так как в $Si(OC_2H_5)_4$ кремний связан с углеродом через кислород: Si—O—C, а в $Si(C_2H_5)_4$ непосредственно: Si—C. Поэтому датой первого в истории синтеза кремнийорганического вещества $Si(C_2H_5)_4$ считают 1863 г., а не 1845 г., когда было синтезировано соединение $Si(OC_2H_5)_4$.

К наиболее ценным из органических соединений кремния относят эфиры ($Si(OR)_4$) и галогенэфиры ортокремниевой кислоты ($X_nSi(OR)_{4-n}$, где X – галоген). Кремнийорганические соединения служат основой для разработки способов получения высокомолекулярных соединений.

Сейчас в больших масштабах применяют кремнийорганические каучуки на основе полиорганосилоксанов (силиконов:

$$\begin{array}{ccccc} & R & & R & \\ & | & & | & \\ — & Si & —O— & Si & — \\ & | & & | & \\ & R & & R & \end{array}$$

). Они сохраняют свои электроизоляционные свойства, термостойкость и морозостойкость в интервале + 60 – 250 °С. Их преимущество перед обычными каучуками обусловлено большей прочностью Si—O-связи (375 кДж) по сравнению с С—С-связью (240 кДж) и пластичностью структуры. Они обладают очень высокой термо- и кислотостойкостью.

В 1950-х годах химики заинтересовались органосиликатами, получаемыми прививкой органических радикалов к силикатам. На их осно-

ве с 1960 г. в нашей стране налажен выпуск органосиликатных материалов. Но уже в 1956 г. на заводе в г. Бхилаи (Индия) использовалось несколько тысяч советских резисторов (сопротивлений) промышленного изготовления с применением органосиликатного покрытия. В настоящее время широко распространены материалы, получаемые на основе систем: ПМФС (полиметилфенилсилоксан) – мусковит, ПМФС – хризотиловый асбест и др. Они надежно работают при 500 °С. При введении добавок – боросиликатных и свинцовоцинкборатных стекол – органосиликатные покрытия выдерживают температуру 1000 °С. А применение оксидов V_2O_5, BaO, WO_3 и др. почти в 100 раз увеличило электроизоляционные свойства покрытий.

Где же служат органосиликатные материалы? Они предохраняют от коррозии монтажные соединения в крупнопанельном строительстве и металлоконструкции, защищают фасады зданий от атмосферных воздействий, применяются при изготовлении термостойких (700 °С) стеклопластиков и для электроизоляционной защиты термоэлектродных проводов микротермопар (до 1000–1200 °С), а также во многих других случаях.

Примечательна судьба таких полимеров. В 1937 г. крупный кремнеорганик того времени немецкий ученый Ф. Книппинг писал об отсутствии перспективы в практическом использовании кремнийорганических соединений. Но в том же году советский химик академик К. А. Андрианов сообщает о получении и применении новой кремнийорганической смолы в качестве пленкообразующей компоненты лаков. В следующем году публикуется статья о создании электроизоляционных материалов на основе тех же смол.

Основная масса кремнийорганических изделий в 1940-х годах предназначалась для нужд электротехнической промышленности и обороны. Кремнийорганические полимеры могут существовать в различных агрегатных состояниях в зависимости от их относительной молекулярной массы. Они могут быть вязкими жидкостями (смазки и гидравлические жидкости), эластичными твердыми веществами (силиконовые каучуки) и твердыми хрупкими веществами (силиконовые пластики).

В настоящее время интенсивно ведутся исследования по синтезу, изучению реакционной способности кремнийорганических полимеров и систем полимер – силикат – оксид. Их цель – получение новых материалов с комплексом заданных свойств; например, получен новый класс соединений – имидополиорганосилоксаны.

Сванте Аррениус

КУЛЬТУРНАЯ ЦЕННОСТЬ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Каменная и костяная утварь с огнем были главными пособниками в обиходе человека в древнейшие времена каменного века (рис. 14), так называемого палеолитического периода. Во время перехода от древнейшей к более поздней каменной эпохе появляется новый материал, имеющий громадное значение для человечества, – обожженная глина. В



Рис. 14. Изготовление кремневых орудий в каменном веке

датских становищах – доисторических остатках человеческих поселений и в кучах более позднего периода древнего каменного века находят черепки очень грубых горшечных изделий (рис. 15). Без сомнения, человек обязан случаю, научившему его искусству изготовлять вещи из обожженной глины; вероятно, его внимание обратили на себя твердые куски глины, примененной в качестве очага. При действии огня они спеклись и не разбухли более в воде. Это привело человека к открытию нового, особенно полезного для него материала.

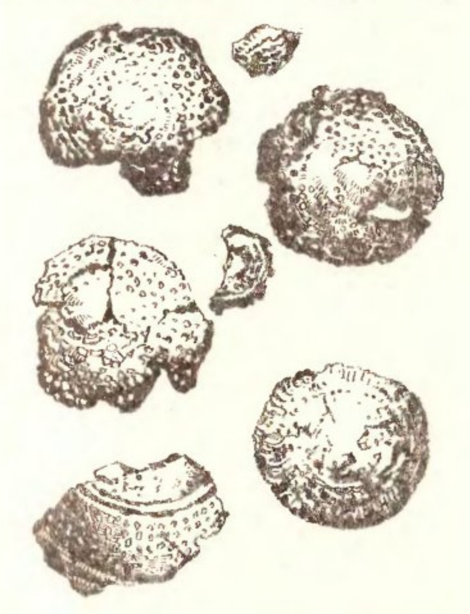


Рис. 15. Образцы глиняной посуды каменного века

Первые глиняные горшки, без сомнения, были сделаны так, что находящаяся везде в большом количестве на поверхности земли глина была замешена с водой в мягкую пластическую массу; эта масса была руками распластана в пластины, из которых были вылеплены желаемые сосуды и потом обожжены.

Этот первоначальный метод еще до сих пор в ходу у многих африканских и американских племен. Гораздо позже, вероятно в Египте, изобретен вращающийся круг. Он очень облегчает изготовление всякого рода глиняных сосудов. Но даже и без этого приспособления умели делать очень красивые сосуды. Производство глиняных сосудов имело большое значение для развития художественного чувства человека, так как глина прямо-таки требует орнамента. Наблюдали, конечно, что отпечатки пальцев, случайно оставшиеся на вылепленных предметах, сохранялись после обжига, и стали находить удовольствие, делая украшения правильным расположением таких отпечатков. Впоследствии пришли также к мысли делать эти украшения, выдавливая их в глине при помощи какого-нибудь острого орудия.

Силикаты, т.е. соли кремниевой кислоты, принадлежат к наиболее

распространенным в твердой земной коре веществам. Поэтому они имеют для нас большое значение. Несмотря на это, их химические свойства сравнительно мало изучены. Это зависит от того, что они большей частью нерастворимы и мало поддаются действию реагентов. Они тугоплавки и с трудом кристаллизуются из расплавленного состояния при охлаждении. Чистая глина называется каолином. Ее состав выражается химической формулой $(SiO_2) \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. Чистый каолин белого цвета и употребляется для выделки фарфора. Он образуется при выветривании полевого шпата. При 500 °C он теряет воду и частично распадается на кремниевую кислоту и окись алюминия, растворимую в соляной кислоте. При дальнейшем нагревании до 900 °C кремниевая кислота снова соединяется с окисью алюминия, которая также уже не растворяется соляной кислотой. На этом основано действие обжига на глину.

Обыкновенная глина окрашена в серый цвет органическими веществами. Она обычно содержит соединения железа, которые сообщают черепице красный цвет. Присутствие извести в виде грубых зерен вредит тем, что они при обжиге переходят в обожженную известь, поглощающую влагу из воздуха, при этом глиняная вещь, например черепица, трескается.

Свободная кремниевая кислота уменьшает окрашивание железом. Содержание гипса в глине вызывает белый цвет на черепице. Часто наблюдается желтоватый оттенок; он вызывается гидратом окиси железа. Многие глины, содержащие силикат железа, окрашены в зеленый цвет. Чистый каолин очень тугоплавок, или, как говорят, огнеупорен. Он плавится при 1800 °C, но спекается уже при 1400 °C. Примеси понижают точку плавления. Во всех почти глинах находится слюда. Ее присутствие благоприятно действует на обжигание глины, так как она играет роль плавня, понижая точку плавления; но она должна быть очень мелкозернистой, так как иначе получается неравномерная масса. Обыкновенная черепица, содержащая известь и железо, сравнительно легкоплавка... Применение глины для гончарных изделий основывается на ее пластичности. Эта пластичность зависит от формы частиц глины, имеющих вид тонких листочков. Грубозернистый каолиновый песок не обладает пластичностью и не может применяться для производства фарфора. Напротив того, очень пластичен смоченный водой слюдяной порошок и еще в большей степени толченый глауколит – силикат, содержащий окиси калия, магния и железа, а также воду. Оба эти минерала состоят из тонких кристаллических листочков. В гончарном деле, после того как материал очищен отмучиванием, производятся следующие операции:

1) замешивание с водой,
2) формовка,
3) высушивание и обжигание и, наконец, если нужно,
4) глазуровка.

При высыхании изделий большая часть воды улетучивается и предметы сокращаются в объеме. Это усыхание составляет 2–20% смотря по содержанию воды и песка в глине. Оно позволяет легко вынимать сформированные предметы из пористых форм, в которых их сушили. При обжиге происходит дальнейшее усыхание, и притом тем больше, чем выше температура обжига. Эта усадка, причина которой

еще не выяснена, вызывается, по-видимому, тем, что некоторые составные части глины плавятся.

После испарения воды в массу проникает воздух и делает предмет до известной степени пористым, что желательно для многих целей, например для изготовления дренажных труб и фильтров.

Чтобы сделать глиняные сосуды водонепроницаемыми и придать им более красивый вид, их покрывают глазурью. Глазурь есть то же стекло, состоящее главным образом из соединений натрия, свинца, олова, бора вместе с кремнеземом и глиной. Обожженные глиняные предметы покрываются смесью подходящего состава и снова нагреваются. Кремниевая кислота способна при нагревании вытеснять другие кислоты: угольную, соляную и т. д. Это зависит от того, что эти кислоты летучи при высокой температуре, тогда как кремниевая кислота нелетуча. Самая простая глазуровка носит название «соляная» и производится просто тем, что во время обжига бросают в печь поваренную соль. Она при этом улетучивается, и влажные пары ее соприкасаются с глиняным предметом, благодаря чему кремниевая кислота вступает во взаимодействие с хлористым натрием и образует стекло, остающееся на поверхности глины и покрывающее ее... Впоследствии нашли, что окись свинца очень удобна для глазури, и стали покрывать неглазурованные обожженные предметы смесью соли свинцовых белил или сурика с кварцевым песком, глиной и мелом и нагревать достаточно сильно для плавления этого слоя. Для получения непрозрачной белой глазури прибавляют окиси олова, дающей молочно-белую окраску. В фаянсовых глазурях применяют олово с четырьмя частями свинца...

Чтобы получить настоящий просвечивающий фарфор, его нужно при обжиге нагреть настолько сильно, чтобы он наполовину расплавился. Для того чтобы не потерялась форма, надо делать подпорки, и все-таки получается много брака. Изделия такого рода становятся дорогими и остаются предметом роскоши. Наиболее дешевым является глазурованный окисью олова фаянс, обожженный при 1000 °С. Это устраняет значительное сокращение объема после обжига. Благодаря незначительному сокращению объема при обжиге и прочности массы не наступает искажение формы и получается сравнительно мало брака. Это и есть тот сорт фарфора, который употребляется в ежедневном обиходе и имеет наибольшее практическое значение.

Важное значение имеет гончарная глина, которая при обжигании плавится частично и этим подходит к настоящему фарфору. Она отличается от этого последнего, однако, тем, что не просвечивает: это зависит от примеси грубого кварцевого песка, который не растворяется в остальной массе. Она, кроме того, сильно окрашена соединениями железа и марганца. Посуду делают довольно толстостенную, так что она, несмотря на частичное плавление при обжиге, не теряет своей формы. Эту глину часто глазуруют, бросая в печь при самой высокой температуре поваренную соль. Если нужна особенная водонепроницаемость, то глазуруют смесью буры или мела с полевым шпатом...

Высокая температура обжига для чистой глины, даже с примесью кварца, делает примесь посторонних силикатов щелочных металлов же-

лательной. Иногда их прибавляют искусственно, чтобы понизить точку плавления. Качество китайского фарфора зависит от прибавления чрезвычайно тонкозернистой калийной слюды. При известных условиях калийный полевой шпат распадается на кварц и слюду. Один из таких продуктов распада, называемый путенцией, встречается в Китае и прибавляется к каолину при приготовлении глины. Начало китайской фарфоровой промышленности относится приблизительно к 200 г. и достигает высокого развития при династии Минк (1368–1664). Вследствие чрезвычайно тонкой зернистости китайская фарфоровая масса обладает большой пластичностью, что является громадным преимуществом при производстве.

Большое совершенство этрусских глиняных ваз, которые находят в громадном количестве в Италии, зависело от нахождения в этой местности глины с большим содержанием слюды, а также железа и извести; глина эта особенно легкоплавка и обжигается при 1000 °С. При 1070 °С она плавится в бурое стекло. Если превысить температуру обжига только на 25 °С, то масса размягчается и окрашивается в бурый цвет. Нужно было большое искусство, чтобы точно поддерживать температуру обжига,– оно, бесспорно, заслуживает удивления. Эти глиняные изделия окрашены в красный цвет и украшены черными рисунками. Этрусские изделия отличаются иногда очень изящной, тонкой работой при крупных размерах (находят вазы до 50 см в диаметре), и нельзя не удивляться необычайному искусству этих ремесленников седой древности.

А. И. Янклович

КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Наблюдая реальный мир, каждый исследователь пытается установить логическую связь между явлениями и найти общее в самых разнообразных случаях. В химии это часто приводит к тому, что новые свойства, присущие, как сначала кажется, отдельным веществам, обнаруживаются и у целого ряда других хорошо известных веществ и связаны просто с их новым, ранее не изученным состоянием.

Именно так было в случае коллоидных систем. Некоторые из них, как, например, растворы коллоидного золота, рубиновые стекла, были известны еще во времена алхимиков. Однако только в середине XIX в. благодаря работам итальянского ученого Франческо Сельми и англичанина Томаса Грэма было введено представление о коллоидах как об особой группе веществ. Растворы их отличались от обычных, так называемых *истинных* растворов, в частности, тем, что растворенное вещество не проходило через фильтры с очень тонкими порами (пергамент, животный пузырь). Первоначально считали, что этим признаком обладают вещества, неспособные кристаллизоваться из раствора, такие, как клей, крахмал, желатина. Поэтому Т. Грэм и дал им название *коллоиды*, т. е. клееобразные, в отличие от кристаллических веществ *кристаллоидов*. Однако уже в 1910 г. русский ученый П. Веймарн пока-

ли, что одно и то же вещество ожет обладать свойствами кристаллоида и давать коллоидные астворы. Примером является хлоид натрия, который в воде дает стинный раствор, а в бензоле – коллоидный. Следовательно, более правильно говорить не о коллоидных еществах, а о *коллоидном состоянии вещества.*

В чем же особенности коллоидого состояния вещества? Для того тобы ответить на этот вопрос, нам ридется познакомиться с несколькими новыми понятиями. Первое из их – *дисперсность*, или степень разробленности вещества. Всякое вещество может быть доведено до степени большей или меньшей дисперсости. Это вещество обозначается ак *дисперсная фаза*, где фазой мы азываем совокупность всех гомоенных частей системы, одинаковых о составу и по физическим и химиеским свойствам. Среда же, в котоой распределено вещество, носит азвание *дисперсионной среды.* Таким образом, любая дисперсная система состоит из двух фаз и, следовательно, является *гетерогенной*, так как между частями системы есть поверхности раздела. Система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, которые отличаются по свойствам, называется *гомогенной.*

Дисперсные системы могут быть классифицированы по различным признакам. Например, по величине частиц дисперсной фазы:

Тип	Величина частиц
Грубодисперсные системы	Больше 0,1 мкм (10^{-7} м)
Коллоидные системы	От 0,1 мкм до 1 нм (10^{-7}–10^{-9} м)
Молекулярно- и ионодисперсные системы	Меньше 1 нм (10^{-9} м)

Можно классифицировать дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды:

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Типы дисперсной системы	Примеры
Жидкость	Твердое тело	Суспензии, золи	Золи металлов, природные воды
	Жидкость	Эмульсии	Молоко, природная нефть
	Газ	Пены, газовые эмульсии	Мыльная пена
Твердое тело	Твердое тело	Минералы, сплавы	Рубин, сталь
	Жидкость	Пористые тела, минералы	Влажный грунт, опал
	Газ	Пористые тела	Сухой грунт, активированный уголь, пенопласт
Газ	Твердое тело	Аэрозоли	Пыль, дым
	Жидкость	Аэрозоли	Туман, облако

Для обозначения систем, степень дисперсности которых лежит в коллоидной области, используют общий термин *золь*. Когда твердая дисперсная фаза распределена в жидкости, это *суспензия* или коллоидный раствор (если размеры частиц твердой фазы лежат в пределах коллоидной области). Системы, где и фазы, и среда являются жидкостями, называются *эмульсиями*, а системы с газообразной дисперсионной средой – *аэрозолями*.

И наконец, есть еще способ классификации дисперсных систем по степени взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Системы, в которых это взаимодействие проявлено слабо, например частицы металлов или галогенидов серебра в воде, называются *лиофобными* (гидрофобными). В случае же сильно выраженного взаимодействия этих двух фаз, как, например, у глины в воде, говорят о *лиофильных* (гидрофильных) системах. В этом случае частицы покрываются сольватными (гидратными) оболочками из молекул среды (воды). К лиофильным системам относятся, например, растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), таких, как белки, каучук и т. п. Они полностью растворяются до молекул. При этом получаются гомогенные истинные растворы, однако они обладают свойствами коллоидов, так как гигантские молекулы (макромолекулы) ВМС по размерам соответствуют частицам коллоидных систем.

В чем же заключаются особенности коллоидного состояния вещества, которые вызвали появление самостоятельного раздела науки, именуемого коллоидной химией? Эти особенности связаны с тем, что вещество в коллоидном состоянии

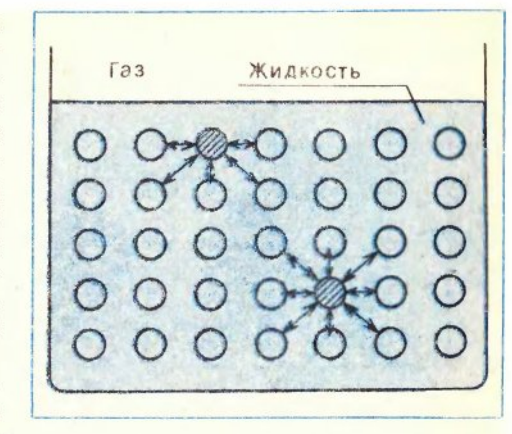


Рис. 16. Граница раздела фаз между жидкостью и газом

имеет большую площадь (S) поверхности раздела между фазами. Если кубик вещества с ребром 10^{-2} м ($S = 6 \cdot 10^{-4}$ м^2) раздробить на кубики с ребром 1 мм, то при том же суммарном объеме общая поверхность раздела увеличивается в десять раз ($S = 6 \cdot 10^{-3}$ м^2), а если раздробить вещество до размеров коллоидных частиц (10^{-7}–10^{-9} м), то суммарная поверхность 1 см^3 вещества будет составлять уже сотни и тысячи квадратных метров.

Если мы рассмотрим границу раздела фаз, например жидкость – воздух, то увидим (рис. 16), что две молекулы вещества, одна из которых находится в глубине жидкости, а другая – на поверхности, энергетически не равноценны. На первую молекулу со стороны окружающей жидкости действуют силы, уравновешивающие друг друга. На молекулу же, находящуюся в поверхностном слое на границе раздела фаз, сверху и снизу действуют разные по величине силы. Аналогичная картина характерна для любой поверхности раздела фаз. Работа, затрачен-

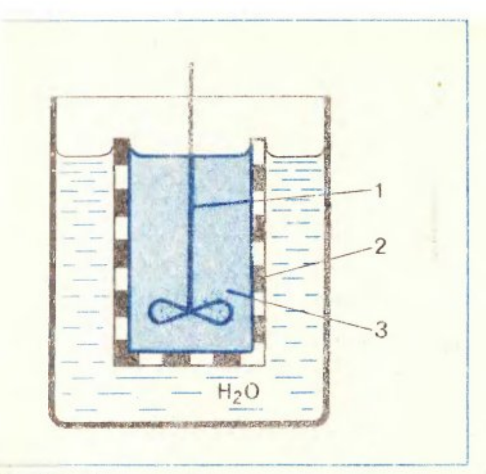


Рис. 17. Схема диализатора:
1 – мешалка, 2 – полупроницаемые мембраны, 3 – коллоидный раствор

...ная при размельчении вещества (т. е. при увеличении его поверхности) на разрыв связей между молекулами, накапливается в виде потенциальной энергии ненасыщенных связей на границе раздела фаз. Чем больше поверхность раздела, тем больше эта избыточная поверхностная энергия. При переходе от грубодисперсных систем к коллоидным увеличивается площадь поверхности раздела фаз, которая достигает своего максимального значения именно в коллоидной области. Дальнейшее диспергирование уже не приводит к увеличению свободной поверхностной энергии, так как при переходе к молекулярноионным размерам система становится гомогенной и понятие границы раздела фаз исчезает. Поэтому именно в коллоидной области многие свойства вещества, обычно не зависящие от размеров тел, изменяются и становятся функцией размера частицы, т. е. дисперсности. Например, вещество в коллоидном состоянии обладает более интенсивной окраской, большей прочностью и твердостью по сравнению с веществом в состоянии меньшей раздробленности. Проявляются и некоторые новые свойства, характерные только для коллоидного состояния, связанные преимущественно с тем фактом, что вещество в коллоидном состоянии обладает большей энергией, большей активностью. За счет этой энергии ненасыщенных связей частица дисперсной фазы может притягивать из окружающей среды молекулы или ионы растворенных в ней веществ (адсорбция), молекулы самой среды (сольватация) или другие частицы дисперсной фазы (коагуляция).

Так как коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными, то они могут быть получены двумя путями: дроблением вещества (методы диспергирования) или, наоборот, объединением молекул в коллоидные частицы (конденсационные методы). Диспергирование осуществляется путем измельчения вещества в различных мельницах (шаровых, вибрационных), а также с помощью ультразвука. Конденсационные методы обычно основаны на химических реакциях, приводящих к образованию нерастворимых продуктов, причем для предотвращения выпадения этих продуктов в виде обычных осадков реакции проводят при определенных условиях (концентрация, температура) в присутствии стабилизаторов – веществ, препятствующих укрупнению частиц. Для очистки золей от растворенных молекул и ионов применяют *диализ*.

Простейший диализатор (рис. 17) представляет собой сосуд, разделенный на две части полупроницаемой мембраной с очень маленькими по-

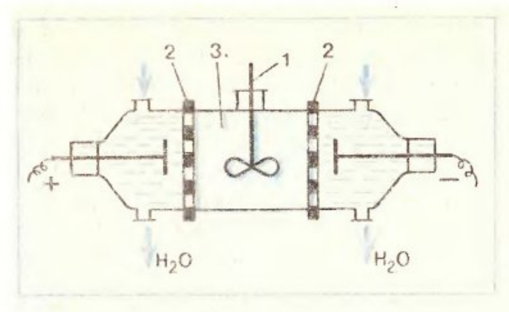


Рис. 18. Схема электролизатора:
1 – мешалка, *2* – полупроницаемые мембраны, *3* – коллоидный раствор

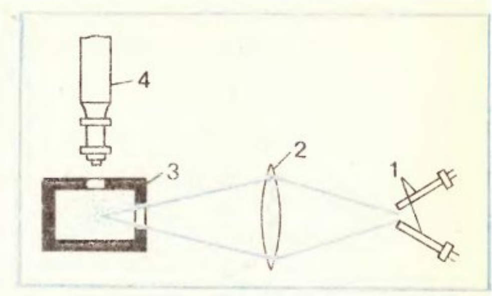
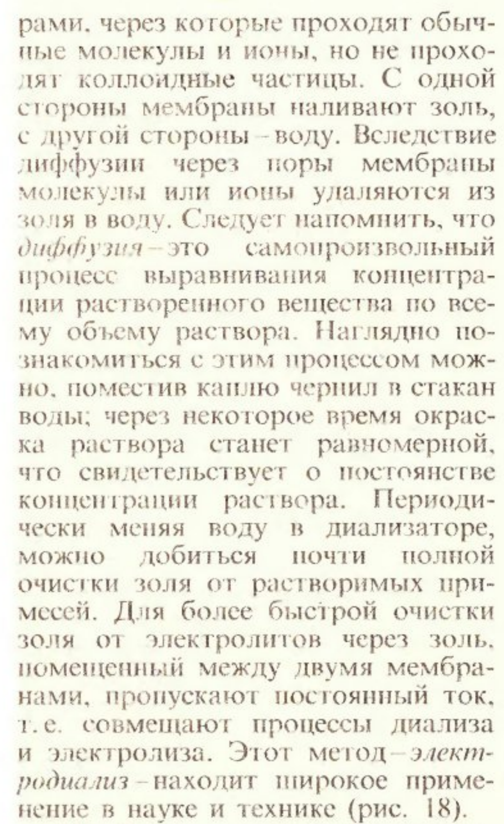


Рис. 19. Схема ультрамикроскопа:
1 – электрическая дуга, *2* – фокусирующая линза, *3* – кювета с коллоидным раствором, *4* – окуляр



рами, через которые проходят обычные молекулы и ионы, но не проходят коллоидные частицы. С одной стороны мембраны наливают золь, с другой стороны – воду. Вследствие диффузии через поры мембраны молекулы или ионы удаляются из золя в воду. Следует напомнить, что *диффузия* – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации растворенного вещества по всему объему раствора. Наглядно познакомиться с этим процессом можно, поместив каплю чернил в стакан воды; через некоторое время окраска раствора станет равномерной, что свидетельствует о постоянстве концентрации раствора. Периодически меняя воду в диализаторе, можно добиться почти полной очистки золя от растворимых примесей. Для более быстрой очистки золя от электролитов через золь, помещенный между двумя мембранами, пропускают постоянный ток, т.е. совмещают процессы диализа и электролиза. Этот метод – *электродиализ* – находит широкое применение в науке и технике (рис. 18).

Проблемы, которыми занимается коллоидная химия, весьма разнообразны, поскольку коллоидные системы чрезвычайно распространены в природе: космическая пыль, составляющая значительную часть массы вселенной, облака, природные воды, минералы, почвы, растения, животные, человек и предметы его обихода. Мы рассмотрим лишь некоторые явления, связанные с коллоидным состоянием вещества. Так, например, рассеяние света в коллоидных системах, которое было известно еще с середины прошлого века. При пропускании света через коллоидный раствор образуется светящийся конус (эффект Тиндаля). По возникновению эффекта Тиндаля и по сей день отличают коллоидные растворы от истинных. На основе этого явления создан ультрамикроскоп – прибор, подтвердивший реальное существование коллоидных частиц и положивший начало бурному развитию коллоидной химии (рис. 19). В обычный микроскоп мы не видим частицы, размеры которых меньше половины длины волны применяемого света, что для обычного света составляет около 0,2 мкм (2×10^{-7} м). В ультрамикроскопе мы наблюдаем частицы в виде светящихся точек благодаря их способности рассеивать свет. Подсчитав

число таких частиц в определенном объеме, мы можем оценить средний размер частиц, если он составляет не менее 2–5 нм ($2–5 \cdot 10^{-9}$ м). Следует отметить, что частицы, невидимые в обычный микроскоп, можно увидеть, уменьшив длину волны применяемого излучения. Этот принцип положен в основу электронного микроскопа, где вместо световых лучей используется поток быстрых электронов, обладающих, как известно, волновой природой. Длина волны в этом случае сильно уменьшается, что позволяет увидеть частицы размером 5–10 Å, т.е. $5–10 \cdot 10^{-10}$ м. С рассеянием света в коллоидных системах мы сталкиваемся на каждом шагу. Причина голубого цвета неба днем заключается в рассеивании более коротковолновой части спектра солнечного света. Лучи с большей длиной волны меньше рассеиваются и лучше проходят через атмосферу, поэтому, когда солнце находится низко над горизонтом, мы можем наблюдать оранжево-красный восход или закат. На зависимости светорассеяния от длины световой волны основано также применение синего цвета, как наиболее хорошо рассеивающегося в воздухе, для светомаскировки, а красного, как наиболее хорошо проходящего через пыль или туман, для сигнализации.

С особенностями коллоидного состояния вещества связано также такое важное явление, как *адсорбция*. Мы уже упоминали о том, что работа, затраченная на образование поверхности раздела фаз, приводит к накоплению энергии в межфазном поверхностном слое, иными словами, к появлению свободной поверхностной энергии $F^{(s)}$. Величина ее выражается соотношением $F^{(s)} = \sigma \cdot S$, где σ – свободная энергия единицы поверхности (удельная свободная поверхностная энергия), S – площадь поверхности раздела.

Процессы, протекающие самопроизвольно, всегда направлены в сторону уменьшения свободной энергии. Легко заметить, что уменьшение величины $F^{(s)}$ может быть достигнуто двумя способами: 1) уменьшением величины поверхности S или 2) уменьшением удельной поверхностной энергии σ.

В системе, состоящей из одинаковых молекул, например в чистой жидкости, величина σ (при данной температуре) имеет вполне определенное значение, поэтому уменьшить величину $F^{(s)}$ можно только за счет уменьшения площади поверхности, например путем изменения ее формы. Именно по этой причине капля жидкости стремится принять форму шара, чтобы обладать минимальной поверхностью при данном объеме.

В системе же, состоящей из двух или более веществ с различными значениями удельной поверхностной энергии σ, возможен другой путь понижения $F^{(s)}$, а именно перераспределение молекул, приводящее к замене поверхности с большей величиной σ_1 на поверхность с меньшей величиной σ_2. Происходящее при этом изменение концентрации вещества в поверхностном слое (по сравнению с объемом фазы) называется *адсорбцией*. Всем вам известно применение адсорбции для поглощения отравляющих веществ из воздуха, для очистки различных жидкостей или извлечения из них ценных примесей. В качестве поглотителей (адсорбентов) применяют пористые тела и порошки – активированный уголь, силикагель, иониты. Вещества, адсорбирующиеся на границе раздела двух фаз (например, на гра-

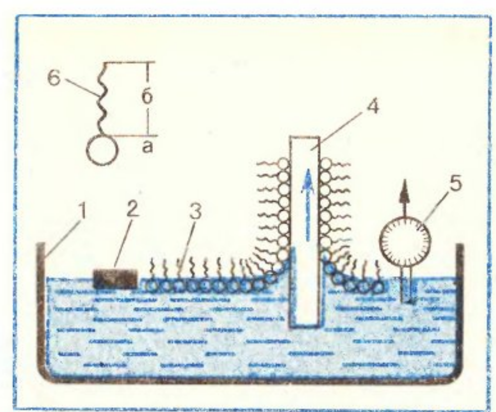


Рис. 20. Получение мультислоев методом Лэнгмюра–Блоджетт:

1 – ванна с раствором, *2* – подвижной барьер, ограничивающий площадь пленки, *3* – монослой ПАВ, *4* – твердая подложка, *5* – весы Лэнгмюра для измерения давления в монослое, *6* – схема молекулы ПАВ: *а* – полярная группа, *б* – неполярный углеводородный радикал

нице жидкость – газ), обычно называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). Как правило, их молекулы содержат полярную часть (группы —OH, —COOH, —NH_2 и т. п.) и неполярную часть (например, длинный углеводородный радикал). При этом возможно образование на поверхности жидкости нерастворимого слоя ПАВ толщиной в одну молекулу – *мономолекулярного слоя (МС)*. Каждый из нас, кто хоть раз в детстве выдувал мыльные пузыри, имел дело с таким МС или попросту мыльной пленкой.

Используя же различные ПАВ (в том числе и весьма сложные органические молекулы) и подобрав надлежащие условия, можно последовательно перенести на твердую поверхность (пластинку из стекла, кремния, кварца) несколько десятков таких МС. При этом получаются так называемые пленки Лэнгмюра – Блоджетт – сложные трехмерные регулярные структуры, свойства которых можно заранее программировать и изменять в пределах одного МС, т. е. на молекулярном уровне (рис. 20). Такие молекулярные ансамбли играют далеко не последнюю роль в создании современных микроэлектронных систем, микропроцессоров и моделей биологических объектов.

За счет адсорбции ионов на границе раздела твердой фазы с раствором электролита может возникнуть *двойной электрический слой*. Рассмотрим, например, случай образования частиц иодида серебра AgI в реакции взаимодействия нитрата серебра $AgNO_3$ с иодидом калия KI. При избытке иодида калия KI на поверхности образующихся частиц иодида серебра AgI будут адсорбироваться ионы I^-, имеющиеся в растворе. К этим ионам, образующим внутреннюю часть двойного электрического слоя, будут притягиваться из раствора противоионы K^+, которые образуют внешний слой зарядов. Часть этих противоионов удерживается у самой поверхности (плотный слой), другая часть подвижно распределена в растворе вблизи поверхности (диффузный слой). Коллоидная частица вместе с противоионами (мицелла) является в целом электронейтральной, и в рассматриваемом случае ее строение можно представить следующим образом: $[(AgI)_n \cdot xI^-] \cdot xK^+$. Строение же коллоидной частицы AgI, полученной в избытке $AgNO_3$, можно представить в виде $[(AgI)_m \times yAg^+] \cdot yNO_3^-$. В первом случае твердая фаза заряжена отрицательно, а жидкая – положительно, во втором – наоборот.

Образование двойного слоя характерно не только для коллоидных

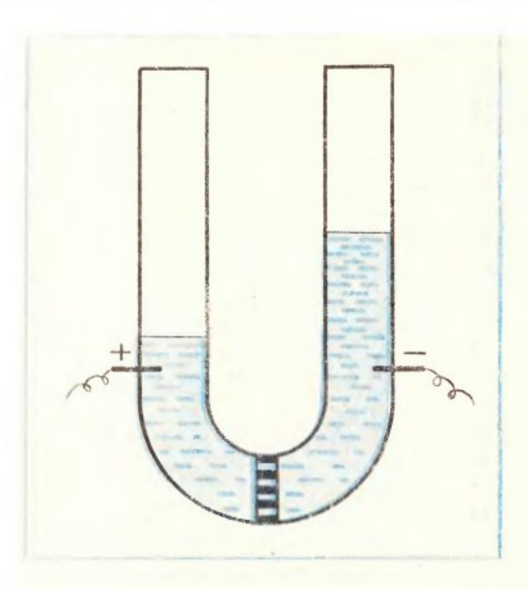


Рис. 21. Схема процесса электроосмоса

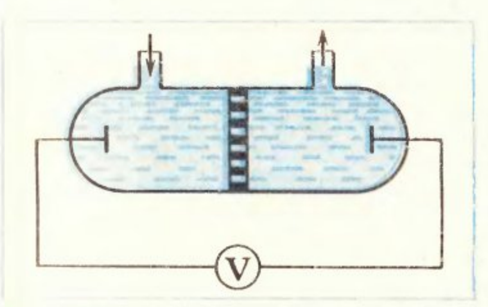


Рис. 22. Схема прибора для определения потенциала протекания

частиц, но и для других границ раздела твердой фазы с раствором электролита. Так, например, разности потенциалов, возникающие на границе раздела металлов с растворами электролитов, используются для создания химических источников тока гальванических элементов.

С образованием двойного электрического слоя связаны *электрокинетические явления*, т.е. явления относительного перемещения фаз в электрическом поле или, наоборот, появления электрического поля в результате перемещения фаз. Если пропускать постоянный ток через коллоидный раствор, то возникает направленное движение заряженных частиц твердой фазы к соответствующему полюсу, которое называется *электрофорезом*. Если ток проходит через пористую систему с неподвижной твердой фазой, например через керамическую диафрагму или грунт, то движение ионов диффузного слоя вызывает направленное течение всего раствора к соответствующему электроду – *электроосмос* (рис. 21). А если через такую систему продавливать раствор электролита, то между концами пористой системы возникает разность потенциалов – *потенциал протекания* (рис. 22).

Электрокинетические явления находят широкое применение. Так, электрофорез применяется в радиотехнике для получения изоляционных покрытий на металле, а в биологии и медицине электрофорез белков используется для их разделения и анализа. Электроосмос применяется для удаления влаги из пористых систем, в частности, разрабатываются методы электроосмотической осушки стен сырых зданий. Большой интерес представляет изучение потенциалов протекания, возникающих, например, при течении грунтовых вод. На этой основе разработан метод геологической разведки полезных ископаемых и водных источников.

Под *устойчивостью* дисперсной системы понимают способность дисперсной фазы сохранять первоначальные размеры частиц, а также исходное распределение их в дисперсионной среде. Находящиеся в непрерывном движении коллоидные частицы могут слипаться, образуя

более крупные агрегаты, которые затем выпадают в осадок, что приводит к разрушению дисперсной системы. Этот процесс называется *коагуляцией*. Процесс коагуляции идет самопроизвольно, поскольку при этом уменьшается свободная энергия. Обладая высокоразвитой поверхностью раздела фаз, а следовательно, и большой свободной энергией, коллоидные системы являются принципиально неустойчивыми.

Однако в ряде случаев коллоидные растворы могут существовать неограниченно долго. Это происходит потому, что между близко расположенными коллоидными частицами наряду с молекулярными силами притяжения существуют и силы отталкивания. Одна из причин существования сил отталкивания заключается в наличии двойного электрического слоя вокруг частицы, который защищает ее от приближения одноименно заряженных частиц. Добавление в коллоидный раствор электролита приводит к сжатию диффузного слоя, к уменьшению сил отталкивания и, следовательно, к потере устойчивости. В практической деятельности одинаково часто приходится сталкиваться с необходимостью как сохранения устойчивости дисперсной системы, так и ее разрушения. Например, при использовании шлифовально-полировочных композиций необходимо в течение длительного времени сохранять исходные размеры частиц абразивного материала. В процессах же очистки природных и сточных вод от мелкодисперсных загрязнений, напротив, возникает необходимость коагуляции, т.е. укрупнения частиц твердой фазы для облегчения последующего их осаждения или фильтрации.

Следует отметить, что проблема устойчивости дисперсных систем не может быть объяснена только наличием электростатических сил отталкивания одноименно заряженных частиц, возникающих при перекрытия диффузных слоев. Необходимо учитывать также и силы отталкивания неэлектростатического характера, связанные с наличием на поверхности частиц особых сольватных слоев, состоящих из молекул дисперсионной среды, а кроме того, возможность образования на поверхности частиц адсорбционной оболочки, обладающей высокой механической прочностью, что также препятствует слипанию частиц.

Таким образом, мы убедились, что большой и разнообразный мир явлений, которые изучает наука – коллоидная химия, относится не к отдельным веществам, а связан с особым коллоидным состоянием вещества, зависящим прежде всего от размера его частиц.

А. М. Смолеговский

СТЕКЛО

«Рассказывают, что однажды пристал здесь (в Финикии.– **А. С.**) корабль торгующих нитром (поташом.– **А. С.**), что сии рассеялись по берегу для приготовления себе пищи, и как не могли найти камней, чтобы поставить на них котлы, то подложили под них глыбы нитра из кораблей. Сии, смешавшись с песком берега, растопились, и тогда

потекли струи новой жидкости; и такое будто бы было начало стекла».

«Ныне находят также и в Вультурнском море Италии на шесть тысяч шагов при береге между Кумами и Литерной белый песок, который чрезвычайно мягок и растирается в ступе и в мельнице. Растерев, смешивают его на вес либо мерою с тремя частями нитра и, сплавя, перепускают в другие печи. Там образуется глыба, называемая аммонитр, которую вторично переплавляют и производят из того чистое стекло и состав для белого стекла. Ныне уже и в Галлии и в Испании песок таким же образом обрабатывают».

Эти слова из «Естественной истории» (правильнее «Истории природы») Плиния Старшего (23/24–79 гг. н. э.), видного римского ученого, писателя и государственного деятеля, являются первым письменным свидетельством по истории стеклоделия. Примечательно, что описываемые процедуры в принципе близки к современной технологии получения стекла. Сомнение вызывает лишь упоминание о случайном «производстве» стеклообразной массы финикийскими купцами с помощью открытого огня очага. Таким путем нельзя получить необходимого количества теплоты.

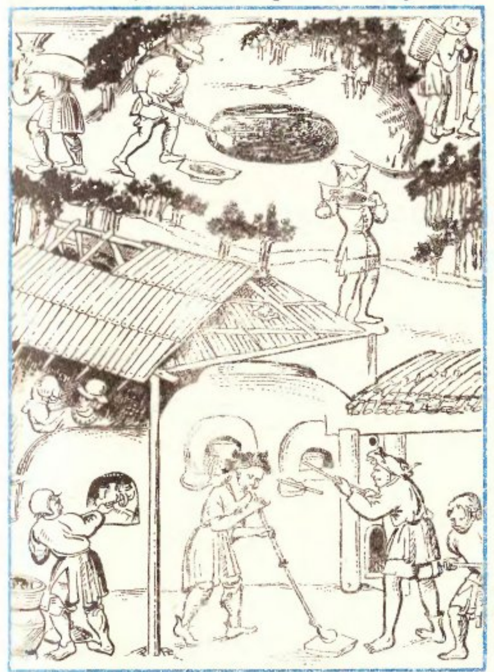


Рис. 23. Производство богемского стекла (рисунок на пергаменте. Британский музей)

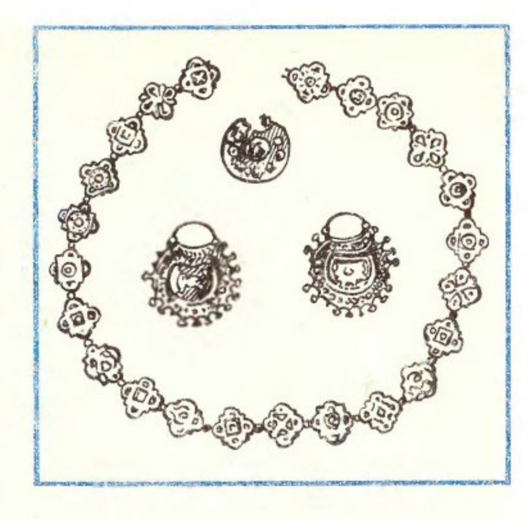


Рис. 24. Изделия, украшенные перегородчатыми эмалями (производство киевских мастеров XII–XIII вв.)

Древние люди могли держать в руках стекло, даже не имея представлений о его приготовлении, поскольку наряду с искусственным существует и природное (вулканическое) стекло – перлит, обсидан.

Уже на ранней стадии изготовления стекла и изделий из него люди использовали приемы, которые по сути являются зачатками сегодняшней технологии. Это установлено в результате физико-химических исследований археологических находок и сравнительного анализа хими-

ческого состава последних и современных стекол. Приемы включали цикл последовательных операций: подготовка сырьевых компонентов, получение шихты, варка стекломассы, ее охлаждение и формование изделий, завершающееся отжигом и соответствующей их обработкой (механической, термической, химической). Определенное представление о технологии стекла (в XVII в.) дает рис. 23.

Пользуясь примитивной техникой, древние мастера уже в IV тыс. до н. э. изготавливали простейшие стеклянные украшения. В Берлинском музее хранятся бусы бледно-зеленого цвета, найденные Флиндерсом Петри при раскопках неподалеку от Фив, причем возраст находки около 5500 лет. Центры раннего стеклоделия находились в Древней Руси, на Кавказе и в Средней Азии. Характерной особенностью стеклянных изделий Древней Руси служил их состав. Предполагают, что на Русь стеклоделие пришло из Византии. Его начало датируют X–XI вв., что в значительной мере обязано Н. П. Кондакову, автору известной книги «Русские клады», опубликованной в конце прошлого столетия. В частности, Н. П. Кондаков убедительно доказал, что большинство перегородчатых эмалей имеет русское происхождение (рис. 24). В 1951 г. экспедиция Института археологии АН УССР обнаружила при раскопках в Митрополичьем саду Киево-Печерского заповедника мастерскую по производству изделий из стекла и смальты, относящуюся ко второй половине XI в.

Начало промышленного производства стекла в России относится к первой половине XVII в. В XVIII столетии наряду с обычными стекольными были заложены хрустальные заводы, дятьковский и гусевский. На императорском хрустальном и стекольном заводе в Петербурге освоены в конце XVIII в. варка свинцового хрусталя и алмазное гранение (имитация огранки бриллиантов). Там же производились детали осветительной арматуры и архитектурного декора по проектам крупнейших зодчих А. Н. Воронихина, М. Ф. Казакова, Н. А. Львова и К. И. Росси.

Как и в любой другой отрасли, прогресс в развитии стекольной промышленности был тесно связан с научными изысканиями. Важную роль в развитии научного стеклоделия сыграла первая печатная работа, специально посвященная вопросам изготовления стекла. Эта

L'ARTE
VETRARIA
DISTINTA IN LIBRI SETTE
DEL
R. P. ANTONIO NERI
FIORENTINO:
Ne quali fi fcoprono, effetti marauigliofi, & s'infegnano fegreti bellifsimi.
DEL VETRO NEL FVOCO
& altre cofe curiofe.
ALL'ILLVST.mo ET ECCELL.mo SIG.
IL SIG. DON ANTONIO MEDICI.



IN FIRENZE.
Nella Stamperia de' Giunti M. DCXII.
Con licenza de' Superiori.

Рис. 25. Титульный лист первого издания книги А. Нери «Об искусстве стеклоделия» (из коллекции музея Виктории, Лондон)

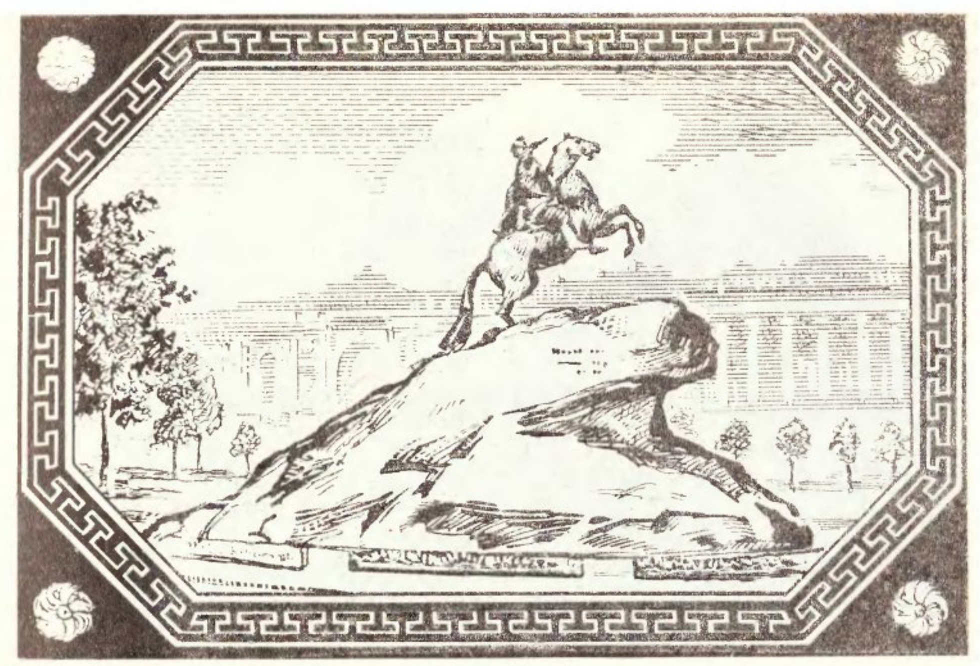


Рис. 26. Фрагмент картины «Памятник Петру I в Ленинграде» (выполнена на стекле по трафарету В. С. Беляева)

книга «Об искусстве стеклоделия» небольшого формата, объемом в 120 страниц, подразделенная на 7 «книг», включающих 133 короткие главки, была опубликована во Флоренции в 1612 г. уроженцем этого города Антонио Нери (1576–1614). (Ее титульный лист изображен на рис. 25.) Книга содержит рецепты и указания по получению стекла и огромного разнообразия окрашенных стекол. Особая ценность ее в том, что, как отмечает автор, все описываемое было опробовано и сделано им самим. Книга многократно издавалась в разных странах Италии, Англии, Германии, Франции и др.).

Основоположником научного подхода к производству стеклянных изделий в нашей стране был М. В. Ломоносов. Его исследования отличались целенаправленным поиском оптимального состава шихты, компоненты которой он отмерял точно по массе, что не делали его современники и предшественники. Он провел около 2000 плавок стекла, получив при этом новые виды окрашенных стекол и восстановив многие утраченные рецепты. В своей мастерской Ломоносов (с помощниками) создал около 40 мозаик (сохранились 23 мозаики), из которых наиболее знамениты: «Нерукотворный Спас» (1753) и портрет Петра I (1755–1757), ныне находящиеся соответственно в Историческом музее и Эрмитаже. В портрете Елизаветы Петровны он применяет изобретенные им ярко-красную и зеленую смальты. С художественной

точки зрения мозаики Ломоносова – значительный шаг вперед в сравнении с итальянскими, которые подбирались из смальт малых размеров в подражание масляной живописи. Выкладывая свои мозаики из крупных смальт неправильной формы с глубокими и выразительными тонами, Ломоносов сумел достичь такого совершенства в этом жанре, что поднял его на уровень самостоятельного декоративного искусства (рис. 26).

Значительный вклад в науку о стекле и разработку технологии его производства внесли Э. Г. Лаксман, С. П. Петухов, А. К. Чугунов, Д. И. Менделеев, В. Е. Тищенко. Э. Г. Лаксман был ученым-энциклопедистом и пионером промышленного развития разных областей неорганической химии. Он создал новую технологию стеклоделия, которая позволила заменить привозимое из-за границы сырье (поташ и природную соду) отечественным (глауберовой солью). По существу он является первооткрывателем так называемого леблановского метода получения соды.

Великий химик Д. И. Менделеев – автор глубоких идей о строении и физико-химической природе стекла. Наиболее ценной оказалась близкая к современным взглядам идея Д. И. Менделеева о полимерном строении «кремнеземного стекла».

Согласно представлениям, отраженным в определении, данном комиссией по терминологии АН СССР, стеклом называются аморфные тела, полученные при переохлаждении расплава независимо от их химического состава и температурного интервала затвердевания, которые вследствие постепенного увеличения вязкости обладают механическими свойствами твердых тел. При этом переход из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым. В этом определении не только указывается на общую для многих веществ способность находиться в стеклообразном состоянии, но и формулируются характерные черты последнего: изотропность (одинаковость свойств по всем направлениям), непрерывность изменения свойств (например, стекла не плавятся подобно кристаллам, но постепенно переходят из хрупкого в высоковязкое и далее в капельно-жидкое состояние), обратимость процессов перехода из расплава в твердое состояние.

В настоящее время не существует универсальной теории строения стекла. Можно назвать около десяти теорий строения стекла. Среди пользующихся известностью гипотез в этой области «ведущей», по мнению А. А. Аппена, следует признать «теорию аморфной вязаной структуры». Слово «вязаная» означает непрерывную «вязь», которую образуют простирающиеся в трех измерениях силикатные радикалы $[Si_mO_n]$, (в простейшем случае $[SiO_2]$), составляющие скелет структуры. Выражения «аморфный» и «бесструктурный» не тождественны. Более того, словосочетание «аморфная структура» указывает на применимость принципов кристаллохимии силикатов для объяснения строения стекла. Представление о нем дает рис. 27.

Рассмотрим теперь некоторые области применения стекла в современном мире.

Важнейшие детали всех оптических приборов изготовлены из стекла. А ведь не без помощи оптических методов сделаны крупнейшие открытия в физике: теория строения атома, квантовая теория, теория

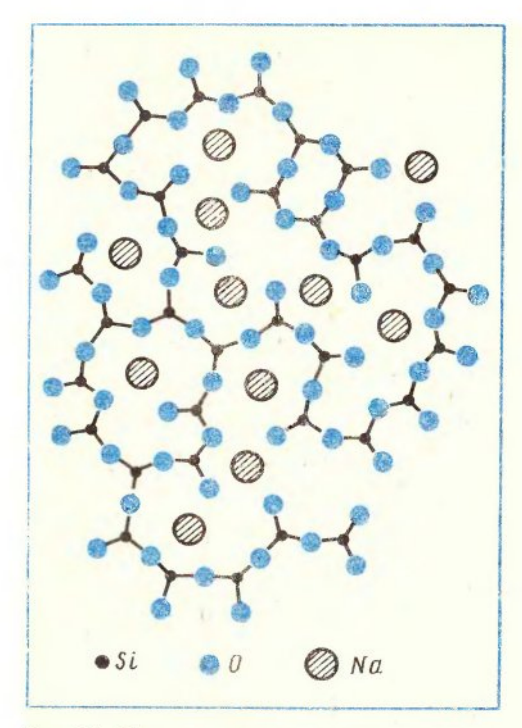


Рис. 27. Схема строения натриевого силикатного стекла

гравитации и расширяющейся вселенной и т. д.

Помимо научных целей, стекло широко используют в технических устройствах. Новейшими видами «технических» стекол являются лазерные, фотохромные, полупроводниковые, ИК-прозрачные, оптические и магнитоактивные и др.

В 1961 г. удалось получить лазерный эффект на стекле типа «баритового крона», активированного редкоземельным элементом неодимом. С тех пор специальные виды стекол стали активно применяться в лазерной технике.

1965 г.– дата рождения фотохромных стекол, у которых облучение ультрафиолетовым светом вызывает потемнение, сменяющееся просветлением после прекращения действия света. Это боросиликатные стекла с равномерным включением кристалликов галогенидов серебра (до $4 \cdot 10^{15}$ на 1 $см^3$ объема стекла). Эффект потемнения и просветления вызван обратимым переходом ионов серебра в нейтральное состояние, т. е. здесь прослеживается аналогия (за исключением обратимости процесса) с известным процессом в фотографии. Помимо утилитарного применения (в защитных очках), такие стекла – отличный материал для запоминающих устройств компьютеров и для голографической записи (т. е. метода безлинзового фотографирования, при котором оптическая информация фиксируется на фотопластинке в форме интерференционной картины-голограммы).

Большой интерес представляют интенсивно проводимые в последние годы исследования в области стекловолоконной оптики. Сам метод получения тонких стеклянных волокон был предложен еще в 1908 г. Но лишь недавно они привлекли внимание ученых в качестве подходящего материала для создания световодов. Световоды представляют собой двухслойное стекловолокно диаметром 10^{-3} см. Слои имеют разные коэффициенты преломления, что приводит к зигзагообразному движению света – многократному отражению от границы между слоями по закону полного внутреннего отражения. Применение световодов многообразно, но, вероятно, наиболее перспективным следует считать использование их в глобальной технике связи. Так, например, кабель толщиной 7 мм, составленный из 300 отдельных волокон, мог бы одновременно обеспечивать два миллиона телефонных переговоров.

Уже достигнут определенный прогресс в передаче изображения с помощью стекловолоконной оптики.

Термин «полупроводниковые стекла» мог бы восприниматься как нелепость еще совсем недавно — лет 15 назад. В самом деле, ведь стекло неизменно служило типичной иллюстрацией класса изоляторов, которые противопоставлялись металлическим проводникам и кристаллическим полупроводникам. Впрочем, исследователи указывали на незначительную проводимость стекла, но речь всегда шла об ионной проводимости, обусловленной наличием в обычном стекле оксидов щелочных металлов. В полупроводниковых же стеклах наблюдается дополнительная электронная проводимость, созданная за счет введения в них оксидов металлов, находящихся в разных степенях окисления. Другой тип полупроводниковых стекол составляют бескислородные халькогенидные стекла (на основе соединений элементов P, As, Sb, C, S, Se, Te, Pb, Bi). Полупроводниковые стекла обладают способностью резко изменять показатель преломления под действием лазерного излучения, что позволяет применять их для записи фазовых голограмм в ячейках памяти. Эти стекла используются и для значительного повышения чувствительности (на несколько порядков) телевизионных камер. Так, «Луноход-1» вел телевизионную передачу именно с помощью подобной камеры. Кроме того, ученые обсуждают вопрос о возможности применения полупроводниковых стекол в усилительной технике и ксерографии.

Названными видами не исчерпывается полный реестр стекол, выпускаемых сейчас в мире. В частности, ценными свойствами обладают

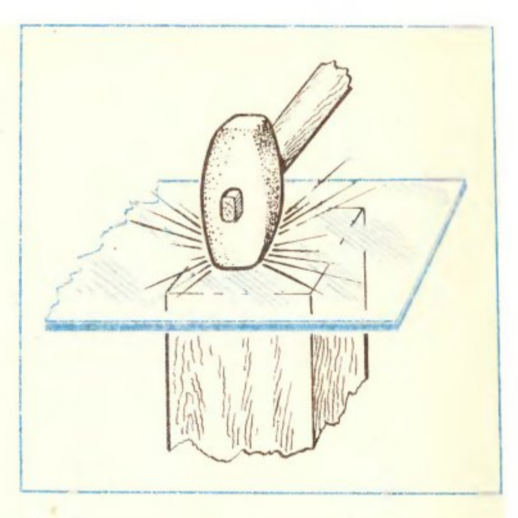


Рис. 28. Испытания стекла на прочность

электровакуумные, электротехнические и другие виды. Многие, вероятно, слышали о новых материалах — ситаллах (стеклокристаллические материалы), диапазон применения которых необычайно широк: от быта до космоса. Некоторые из них имеют твердость, сравнимую с твердостью стали, и коэффициент теплового расширения, на порядок меньший ($15 \cdot 10^{-7}$), чем у кварцевого стекла (рис. 28). Получены ситаллы, «антихрупкость» которых позволяет применять их при фрезеровании, сверлении, нанесении резьбы. В последние годы синтезированы «биоситаллы», эффективно используемые в хирургии, и различные типы ситаллов, обладающие редкими свойствами. Например, сверхпроводящий поликристаллический материал на основе кристаллической фазы Ba_2CuO_{7-x}. Приоритет в создании ситаллов («пирокерама») принадлежит американскому ученому С. Д. Стуки (1957). Независимо от него и по оригинальной технологии большая серия стеклокристаллических-

ких материалов была получена в лаборатории И. И. Китайгородского. Он же является пионером в создании важнейшей разновидности ситаллов – шлакоситаллов и обосновании необходимости развития ситаллургической промышленности.

Наряду с неорганическими стеклами, получаемыми на основе традиционных силикатных стеклообразующих систем (а также боратных, фосфатных и германатных), существуют так называемые органические стекла. Это твердые прозрачные материалы, приготовленные из полиакрилатов, полистирола и других органических полимеров. Сходные с ними продукты (органические стекла) известны за рубежом под названием перспекса (Англия), плексигласа (Франция, Германия, США), кларекса (Япония). Физико-химическая природа органических стекол в настоящее время продолжает интересовать многих ученых. Важные результаты в этой области были впервые достигнуты в исследованиях советского физика П. П. Кобеко (1897–1954), который рассматривал органические стекла с позиции физической теории полимеров.

В заключение хотелось бы обратить внимание на обычное оконное стекло. Листовое оконное стекло – прозрачные неполированные листы стекла толщиной от 2 до 6 мм – составляет подавляющую часть продукции стекольной промышленности – 95% всех силикатных стекол.

Химический состав оконного стекла отвечает формуле

$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2, \text{ где } Na_2O - 12{,}9\%, \quad CaO - 11{,}6\%, \quad SiO_2 - 75{,}5\%$$

Однако на практике наблюдаются отклонения от этого стандарта.

Современное оконное стекло получают на основе многокомпонентных систем. Самая распространенная система $Na_2O-CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$. Производство стекла включает шесть стадий: 1 – подготовка сырьевых материалов (песок, известняк, доломит, сода, сульфат, стекольный бой), 2 – составление шихты (однородной смеси компонентов), 3 – стекловарение, 4 – формование изделия, 5 – отжиг изделий и 6 – обработка (механическая, термическая и химическая).

Главная стадия – стекловарение, но не плавка, как часто ошибочно пишут и говорят, ибо различные компоненты шихты плавятся при разных температурах и, взаимодействуя друг с другом, образуют однородную стекломассу, т. е. особое состояние вещества. Его отличительный признак – наличие «интервала размягчения» вместо температуры плавления, характерной для веществ в твердом состоянии. Стекловарение в свою очередь включает пять стадий: 1 – силикатообразование (950–1150 °С), 2 – стеклообразование (1200–1250 °С), 3 – осветление (удаление газов, 1500–1600 °С), 4 – усреднение расплава по составу (1500–1600 °С) и «студка» (равномерное снижение температуры на 300–400 °С).

Варка стекла осуществляется в ванных печах непрерывного действия (рис. 29).

Из химических процессов стекловарения важнейшими являются реакции силикатообразования, протекающие для различных смесей при разных температурах и условиях. Они завершаются образованием силикатов натрия и кальция, а также сложных силикатов:

$$CaNa_2(CO_3)_2 + SiO_2 = CaSiO_3 + Na_2SiO_3 + 2CO_2$$

Рис. 29. Современная стекловаренная печь непрерывного действия для производства листового стекла

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$
$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

При стеклообразовании происходит растворение избыточного кремнезема в силикатах и взаимное растворение последних до равномерного распределения. При осветлении и усреднении расплава достигается еще большая однородность состава стекломассы, что необходимо для формования изделий.

Следующая за стекловарением стадия формования листового оконного стекла. Существуют два вида формования: вертикальное и горизонтальное натягивание ленты. Первый достигается двумя способами: лодочным и безлодочным. При лодочном способе (рис. 30) используют явление гидростатического напора. Щель лодочки находится ниже уровня стекломассы, и по закону сообщающихся сосудов стекломасса

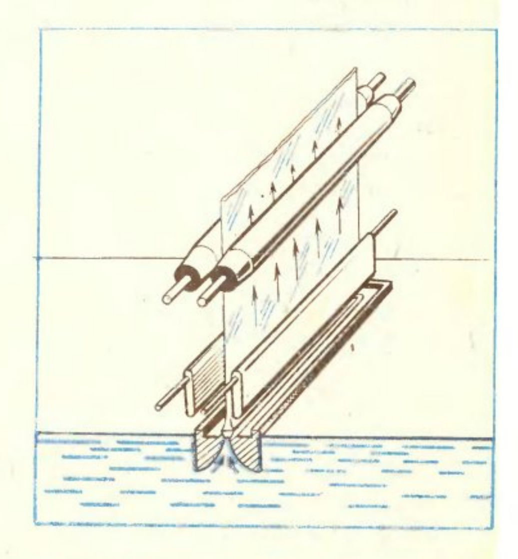


Рис. 30. Схема вытягивания листового стекла при помощи лодочки

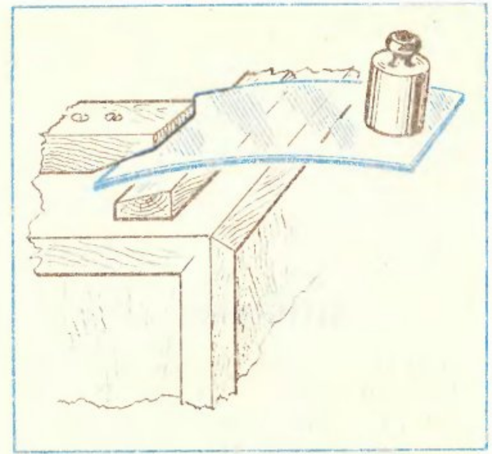


Рис. 32. Испытание гибкости стекла

выдавливается через щель. Затем она с помощью асбестовых валиков машины вертикального вытягивания (рис. 31) направляется кверху в форме ленты. При движении лента охлаждается под действием водяных холодильников, так что валики уже не деформируют ее.

После комплекса операций, превращающих ленту в товарную продукцию, наступает черед отжига. На этой стадии снимаются остаточные напряжения. Дело в том, что при охлаждении ленты наружные слои остывают быстрее внутренних и сжимаются. Внутренние же препятствуют этому. В результате в стекле возникают напряжения, что может привести к разрушению изделия (рис. 32).

Таким образом, даже краткий экскурс в историю и современное состояние стеклоделия свидетельствует о той исключительной роли, какую оно играет в нашей жизни.

Рис. 31. Схема машины вертикального вытягивания стекла: *а* – поперечный разрез, *б* – продольный разрез поплавка-лодочки.

1 – шахта, *2* – валики, *3* – поплавок-лодочка, *4* – подмашинная камера, *5* – нажимное приспособление, *6* – металлическая рамка, *7* – твердая стекломасса, *8* – холодильники, *9* – щель для выдавливания стекломассы, *10* – жидкая стекломасса.

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

Д. Н. Трифонов

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

В 1895 г. знаменитый английский писатель-фантаст Герберт Уэллс написал известный каждому роман «Война миров». В нем рассказывалось о нашествии на Землю марсиан.

Трудное время пришлось пережить нашей планете. Но когда погиб последний марсианин и человечество начало оправляться от потрясений, ученые получили возможность изучить то немногое, что осталось на нашей планете от незваных пришельцев, в том числе и загадочную черную пыль.

После множества неудачных опытов, сопровождавшихся страшными взрывами, химики наконец установили: неведомое марсианское вещество представляет собой соединение химического элемента аргона с каким-то неизвестным еще на Земле элементом.

Аргон был открыт английскими учеными Дж. Рэлеем и В. Рамзаем за год до того, как Уэллс поставил последнюю точку. Пожалуй, это уникальный пример оперативности писателя, моментально среагировавшего на неожиданное научное открытие и тут же использовавшего его в своем произведении.

Марсианам удалось получить химическое соединение аргона. Земным исследователям это никак не удавалось. Даже такой яростный реагент, как фтор, не мог сокрушить химической бездеятельности аргона. И никакие другие ухищрения химиков не имели успеха.

Затем был открыт гелий, а в 1898 г. стали известны еще три газообразных элемента, содержащиеся в земной атмосфере: неон, криптон и ксенон. И все они оказались столь же инертными, как и аргон. Поначалу они поставили серьезную проблему перед периодической системой Д. И. Менделеева. Какие же они элементы, раз они не способны вступить в химические взаимодействия, говорили некоторые ученые, а потому вопрос об их размещении в менделеевской таблице просто не имеет смысла. Правда, таких скептиков было немного. Элементарный характер новых газов вскоре был общепризнан. В 1900 г. в Берлине 6 марта Д. И. Менделеев и В. Рамзай, встретившись на научной конференции, пришли к выводу, что для плеяды инертных газов целесообразно образовать в периодической таблице самостоятельную нулевую группу, поскольку их валентность равна нулю. Но независимо от Менделеева и Рамзая идею нулевой группы высказал бельгийский ботаник Л. Эррера и опубликовал соответствующую статью с таблицей элементов тоже в марте 1900 г.

С тех пор более 60 лет это место

для инертных газов считалось законным, и его мало кто оспаривал, хотя и находились люди, предлагавшие помещать инертные газы в главную подгруппу VIII группы (ведь, как известно, именно в VIII группе главная подгруппа отсутствовала). Предлагались и некоторые другие варианты.

Но суть дела от этого не менялась. Хотя время от времени и возобновлялись попытки преодолеть «химическое безразличие» элементов нулевой группы, они не приводили к успеху.

Почему же целых шесть элементов периодической системы (в 1900 г. к гелию и его аналогам добавился еще и радиоактивный радон) оказываются совершенно неспособными вступать в химические реакции? Не было никаких зацепок, чтобы попытаться ответить на этот вопрос. Можно было лишь с удовлетворением констатировать, что инертные газы весьма гармонично дополнили периодическую систему. В химическом отношении они представляли собой как бы переход от резко электроотрицательных галогенов к резко электроположительным щелочным металлам. Наконец, сложилась окончательная формулировка понятия «период» – совокупность элементов, начинающаяся щелочным металлом и заканчивающаяся инертным газом.

Только после того как была разработана планетарная модель атома Резерфорда – Бора и Н. Бор связал строение атомов со свойствами химических элементов и объяснил причину периодического изменения свойств химических элементов, «бездеятельность» инертных газов получила достаточно убедительное объяснение.

Все дело заключается в особом строении атомов инертных газов. Их внешние оболочки содержат по восемь электронов (за исключением атома гелия, у которого на единственной оболочке два электрона). Такой «октет» чрезвычайно прочен. Поэтому атомы инертных газов не могут ни присоединять к себе электронов, ни терять их из своей структуры. Так как химическое взаимодействие невозможно без обмена электронами, то атомы инертных газов и остаются индифферентными по отношению к атомам любых других элементов. Вот в чем причина их инертности. Идея незыблемого электронного «октета» (и «дублета» в случае гелия) сыграла огромную роль в разработке первых электронных теорий химической связи – ионной и ковалентной. Никак не проявив себя на практике, элементы нулевой группы оказались весьма полезными в теоретическом отношении.

Казалось бы, на этом можно было поставить точку и раз навсегда записать: полдюжины инертных газов – это материал не для химиков. Ведь нет же у них химических свойств – у этих шести элементов периодической системы. И тем самым считать историей попытки получить химические соединения инертных газов.

Но когда говорят об истории, следует принимать во внимание и сомнения, от кого бы они ни исходили. В данном случае проявил настороженность не кто-нибудь, а А. Зоммерфельд, крупнейший немецкий физик-теоретик, один из ведущих участников разработки теории периодической системы. В своей книге «Строение атомов и спектры», которая увидела свет в 1923 г., он написал следующие слова: «Когда мы называли вось-

миэлектронную оболочку благородных газов особенно устойчивой конфигурацией, то это вовсе не было теоретическим объяснением, а только выражением эмпирических фактов». Современные физики с этим высказыванием маститого немецкого ученого вполне согласны: действительно, почему «октеты» являются столь прочными образованиями? Ведь теория Бора это лишь предполагала, но строго объяснить не могла. Впрочем, сомнение Зоммерфельда резонанса практически не имело, и во всех монографиях и учебниках по химии правило «октета» широко использовалось. Право же, на его основе объяснение инертности газов нулевой группы было очень наглядным и понятным каждому... Но нашлись и химики, которых также не покидало сомнение и которые никак не могли согласиться с тем, что целых шесть представителей периодической системы оказывались вне сферы действия химической науки.

Как ни парадоксально, но в те годы, когда боровская теория периодической системы начала свое триумфальное шествие, некоторые соединения инертных газов уже были известны.

Удалось подметить интересное явление: при кристаллизации некоторых соединений (например, при замерзании воды или других жидкостей) находящиеся с ними в соприкосновении инертные газы (например, аргон или ксенон) могли внедряться в кристаллическую решетку и как бы застревать в ней. Задерживаясь в кристаллах льда, ксенон образовывал с молекулами H_2O необычное соединение, состав которого можно было бы записать так: $Xe \cdot 6H_2O$. Такого рода соединения называют теперь клатратными или просто клатратами. Конечно, такие продукты взаимодействия нельзя назвать химическими соединениями инертных газов: ведь внешняя электронная оболочка атомов последних остается незыблемой. Тем не менее было получено несколько клатратов инертных газов. В эту область исследований большой вклад внес крупный советский химик Б. А. Никитин.

В конце 20-х годов возникла новая область теоретической химии – квантовая химия. Ее расчеты основываются на методах квантовой механики. Теоретики получили возможность рассчитывать величины энергий связи электронов в атомах и другие важные параметры атомной физики. Стали сравнивать изменения ионизационных потенциалов и ионных радиусов различных элементов и на этом основании уточнять особенности химического поведения этих элементов. Способности атомов вступать в химические реакции получали количественные выражения. И химия тем самым приобретала новые черты точной науки.

Тогда-то и появились ученые, которые, словно вспомнив былую настороженность Зоммерфельда, все увереннее стали заявлять о том, что химия инертных газов отнюдь не является мифом.

Среди таких ученых был знаменитый Лайнус Полинг, выдающийся химик, дважды лауреат Нобелевской премии. В 1932 г. он с достаточной определенностью высказался, что тяжелые инертные газы могут образовывать химические соединения со фтором и кислородом и эти соединения должны быть устойчивыми. Полинг принимал к сведению существование сведения об электронной структуре молекул.

Он считал, что раз существуют такие кислоты, как H_8SnO_6, H_2SbO_6, H_6TeO_6 и H_5IO_6, то нет оснований отрицать возможность существования ксеноновой кислоты H_4XeO_6. Прогнозы Полинга в то время не нашли подтверждений, хотя кое-кто из химиков предпринял робкие попытки синтезировать фториды ксенона. В 30-е годы лабораторная техника работы со свободным фтором была еще слишком мало разработана.

Забегая вперед, заметим: в тот год, когда Полинг заявил о возможности синтеза химических соединений инертных газов, родился канадский химик Нейл Бартлетт, который спустя почти три десятилетия возможность синтеза сумел подтвердить.

Но путь к такому подтверждению оказался довольно извилистым. К «экзотическим» химическим соединениям относятся фториды кислорода. Даже по названию они отличаются от других кислородных соединений галогенов: мы говорим «оксиды хлора, брома и иода», но не употребляем терминов «хлориды», «бромиды» или «иодиды» кислорода. Все дело в том, что электроотрицательность у фтора больше, чем у кислорода, и по номенклатурным правилам название «оксиды фтора» будет поэтому неправильным. Фториды кислорода, как правило, весьма неустойчивые химические соединения. Исключение составляет дифторид кислорода O_2F_2. Он является достаточно прочным соединением и нашел применение в химическом синтезе.

В частности, с помощью дифторида кислорода были синтезированы интересные химические соединения, содержащие молекулярный ион кислорода. Подобные соединения получили название *диоксигенильных*.

Синтезом таких соединений и заинтересовался в начале 60-х годов уже упомянутый нами Н. Бартлетт. В 1961 г. он приготовил вещество, формулу которого можно было записать следующим образом: $O_2^+PtF_6^-$. Кислород в этом соединении играл непривычную для него роль катиона, но для химиков это обстоятельство становилось уже привычным. Куда более интригующим оказалось другое: расчет показывал, что для отрыва электрона от молекулы кислорода требуется энергия, равная 12,20 эВ. По атомным энергетическим меркам это большая, но не внушающая почтения величина. Но вот что любопытно: она лишь немного превосходит ту энергию, которая необходима для отрыва электрона от атома ксенона (12 эВ). Получение иона Xe^+ не требует внушительных энергетических затрат, и следовательно, далее, путь для получения химических соединений ксенона отнюдь не оказывался запрещенным. Тогда-то у Бартлетта появилась идея получить химическое соединение ксенона с гексафторидом платины.

Весной 1962 г. он уже держал в руках несколько миллиграммов желтого кристаллического вещества, которое было устойчиво при комнатной температуре. Оказалось, что он представляет собой смесь двух соединений: $XePtF_6$ и $Xe(PtF_6)_2$. Но это были подлинные химические соединения инертного газа ксенона. Спустя год Бартлетт получил аналогичное соединение с гексафторидом родия: $XeRhF_6$.

Открытие Бартлетта стало предтечей новой области исследований в неорганической химии — химии инертных газов. После опубликования его результатов в химии нача-

лась прямо-таки «цепная реакция» синтеза химических соединений инертных газов. И первыми из них оказались фториды ксенона. Только в течение второй половины 1962 г. были получены дифторид, тетрафторид и гексафторид ксенона (XeF_2, XeF_4 и XeF_6), причем их получение оказалось сравнительно нетрудной химической операцией. Неужели лишь неуверенность химиков предшествующих поколений стала препятствием на пути их попыток вовлечь инертные газы в химические взаимодействия? Ведь эти синтезы были вполне по силам и возможностям исследователям середины 30-х годов. Через 30 лет число работ по синтезу стало нарастать столь стремительно, что один из современников событий образно назвал складывавшуюся ситуацию «кошмаром фторидов ксенона».

Эти вещества не только оставались неизменными при комнатной температуре, но не разлагались и при небольшом нагреве. Словом, ничего из ряда вон выходящего они из себя не представляли.

За ксеноном наступила очередь криптона. Но этот инертный газ принес весьма скудный урожай. Для него известно лишь единственное соединение со фтором K_rF_2, и его никак нельзя назвать устойчивым. Из этого факта химики сделали довольно очевидный вывод, что активность инертных газов возрастает с увеличением порядкового номера.

Согласно теории она должна быть наибольшей у радона, поскольку он имеет наименьший потенциал ионизации среди всех инертных газов (10,75 эВ). Но радон является сильно радиоактивным элементом. Работать с ним очень нелегко. Сильное α-излучение радона приводит к разрыву химических связей, возникающих между его атомами и атомами других элементов. Все же удалось синтезировать устойчивый с точки зрения химии дифторид радона.

Что же представляет из себя химия инертных газов сегодня, спустя 30 лет после своего возникновения? Вообще говоря, если к делу подойти построже, то правомерно в первую очередь говорить о химии ксенона. Те его соединения, которые известны, относятся практически ко всем основным классам химических соединений. Получены фториды, хлориды и оксиды. Приготовлены соединения с углеродом и азотом. Известны кислоты, соли, разнообразные комплексные соединения ксенона. Он проявляет только положительные степени окисления: +2, +4, +6, +8. Всего в литературе встречается описание более 150 химических соединений ксенона, причем треть из них впервые была синтезирована учеными нашей страны.

По своему внешнему виду соединения ксенона довольно-таки невзрачны. Бинарные соединения при обычных условиях являются твердыми веществами, состоящими из бесцветных или слабоокрашенных мелких кристалликов. Но четырехокись ксенона при обычных условиях газообразна, а окситетрафторид является жидкостью. Обращение со многими соединениями ксенона требует повышенной осторожности. С точки зрения взрывоопасности не вызывают беспокойства лишь фториды ксенона и их комплексные соединения, но и к ним нельзя относиться невнимательно. А вот оксиды и другие кислородные соединения требуют величайшей осторожности. Как правило, они очень

неустойчивы. А оксид ксенона (VI) XeO_3 взрывается примерно с такой же силой, как тринитротолуол – широко известное взрывчатое вещество тол. Химические соединения криптона и радона пока единичны (по разным причинам). В случае радона сильно мешает радиоактивность: будь радон менее радиоактивен, «палитра» его соединений оказалась бы более разнообразной, чем у ксенона. Криптон же, образно говоря, проявляет повадки химического «ленивца».

А как обстоит дело с легкими инертными газами – аргоном, неоном и гелием? Делались ли попытки синтеза их химических соединений?

Взглянем на проблему с точки зрения химика-теоретика. Раз уже криптон проявляет стремление к химическим соединениям с «некоторой неохотой», то атом аргона с бóльшим ионизационным потенциалом, чем у криптона, очевидно, с еще меньшим «желанием» стал бы расставаться со своими электронами. В еще большей степени это соображение относится к неону и гелию. Следует особо подчеркнуть – и к этому обстоятельству мы вернемся впоследствии, – что в атомах этих элементов нет незаполненных электронных оболочек: в атоме гелия целиком заполнена двумя электронами *K*-оболочка, в атоме неона – восемью электронами *L*-оболочка.

Если говорить о возможностях синтеза химических соединений легких инертных газов теми же способами, какие использовались для ксенона, криптона и радона, то прямо скажем, что подобные возможности отсутствуют. Можно говорить лишь об использовании своего рода обходных путей.

Хорошо известно, что если атому или молекуле сообщить каким-либо образом большую дополнительную энергию, то они перейдут в возбужденные состояния. Когда они пребывают в подобных метастабильных состояниях, то их химическая активность резко возрастает. Например, удалось доказать, что в таких состояниях атомы инертных газов способны к образованию живущих очень короткое время двухатомных молекул, например Xe_2 и Kr_2, или соединений с водородом. При температуре около 4 К доказано образование гелием призрачного химического соединения HeH, которое при иных условиях никогда бы не образовалось. Сильно возбужденные атомы аргона способны вступить в химические реакции с хлором, озоном и оксидом азота (IV). Чувствительные аналитические методы позволили зафиксировать образование неустойчивых соединений ArO и ArCl.

Некоторые косвенные данные приводят к удивительному выводу: эти соединения могли бы иметь много общего с аналогичными соединениями щелочных металлов. Наверное, очень интересной была бы химия аргона.

Что касается неона, то пока нет сведений о попытках вовлечь его в химическое взаимодействие. Впрочем, не следует ждать чего-либо неожиданного.

Синтез химических соединений тяжелых инертных газов имел значение и для теории, и для практики. Он в значительной мере развенчал представление о незыблемости электронного «октета» в их атомах. Правда, объяснить образование соединений криптона, ксенона и радона в рамках классических теорий химической связи невозможно, но ведь теории ионной и ковалентной связи ныне имеют в немалой сте-

пени исторический интерес, хотя многие представления и понятия, связанные с ними, используются до сих пор. Зато квантовая химия позволила выяснить, почему именно получение химических соединений тяжелых инертных газов оказывается возможным. Интересно, что для этого не пришлось разрабатывать каких-либо новых квантово-механических представлений о химической связи. Предсказания Полинга основывались на достаточно прочных теоретических представлениях, и лишь отставание практических возможностей задержало процесс синтеза.

Химические соединения ксенона (пока только ксенона) оказались полезными для практики, поскольку расширили диапазон синтетических возможностей неорганической химии. Здесь основная роль принадлежит кислородным соединениям ксенона. Их характерная особенность – высокий окислительный потенциал, и поэтому они являются весьма сильными окислителями. Если применяют чистые оксиды ксенона, то появляется еще одно дополнительное качество. При проведении реакции окисления в растворе не остается каких-либо посторонних ионов, так как газообразные ксенон и избыточный кислород, будучи газами, быстро удаляются из сферы реакции.

Используя соединения ксенона и криптона в качестве окислителей, можно получать, притом при обычной температуре, соединения очень многих элементов (особенно металлов) в высших степенях окисления. Таким путем были, например, получены пентафториды золота и палладия, которые раньше никак не удавалось синтезировать. Эта уникальная способность окислителей нового типа только-только начинает использоваться на практике.

Если посмотреть научно-популярные статьи и книги, в которых рассказывается о получении химических соединений инертных газов, то в этих публикациях нередко встречается жизнерадостная фраза: «Инертные газы перестали быть инертными».

Одна эта фраза далеко не полностью соответствует действительности, и это надо иметь в виду, если мы хотим правильно понять, к каким же именно «переменам декораций» привел успешный химический синтез ксенона, криптона и радона.

Во-первых, не «перестала быть инертной» половина из известных инертных газов – гелий, неон и аргон. Во-вторых, во всех современных классификациях химических элементов по их окислительно-восстановительным способностям все представители нулевой группы относятся к инертным элементам, поскольку они сами по себе лишены окислительных возможностей. В-третьих, количество химических элементов, с которыми даже ксенон способен вступить во взаимодействие, весьма ограничено: это фтор, хлор, кислород, углерод и азот. Отдавая должное синтезу 150 соединений инертных газов, при оценке этого достижения не стоит вдаваться в крайности. А одна из крайностей состоит в том, что предлагается упразднить нулевую группу в структуре периодической системы элементов. Собственно, слово «предлагается» уже устарело: в подавляющем большинстве публикуемых в настоящее время вариантов графического изображения периодической системы нулевой группы просто нет.

Есть восьмая группа, состоящая из двух подгрупп: VIII *б*-подгруппы,

включающей семейство железа и платиновые металлы, и VIII *а*-подгруппы, куда помещены все инертные газы.

Конечно, сохранение прежней нулевой группы теперь выглядело бы анахронизмом. Но и с полной ее ликвидацией никак нельзя согласиться: с какой стати легкие инертные газы должны быть удалены из нулевой группы, которая находится в должном соответствии с их свойствами?

Пожалуй, больше всего отвечало бы действительному положению вещей компромиссное решение. Для неона и гелия следует сохранить нулевую группу в структуре менделеевской таблицы. Навряд ли в будущем удастся вовлечь их в химические взаимодействия. Кроме того, как мы уже говорили, электронные оболочки атомов гелия и неона заполнены до максимальной емкости. У остальных же инертных газов такая картина не имеет места. Уже у аргона в третьей, *М*-оболочке остается еще десять вакантных мест. Поэтому, когда вы слышите утверждение, что атомы инертных газов характеризуются заполненными внешними оболочками, а такие утверждения можно слышать довольно часто, имейте в виду, что они ошибочны. Повторяем: только у гелия и неона внешние электронные оболочки заполнены и в этом причина их химической недееспособности. Это служит весомым аргументом в пользу сохранения для двух легких инертных газов статуса нулевой группы.

Столь же правомерно признать истинное место криптона, ксенона и радона в VIII *а*-подгруппе. Можно спорить лишь относительно места аргона: есть основания относить его и к нулевой группе, ибо хотя в его атоме и есть вакантные места для десяти 3*d*-электронов, но нет и пропущенных подоболочек, как в атомах последующих инертных газов. Но можно поставить аргон в VIII *б*-подгруппу, полагая, что еще будет обнаружена его способность образовывать более или менее реальные химические соединения.

Между тем злободневным стал вопрос о том, как называть ныне гелий и его аналоги. Очевидно, термины «инертные газы» или «благородные газы» выглядят ныне определенной данью традиции. Для них предлагались и другие названия. Например, советский химик Б. В. Некрасов предлагал название «аэрофилы» (за то, что они скапливаются в атмосфере). Л. Полинг ввел термин «аргоноиды». Но оба эти названия едва ли можно признать удачными. Зато сохраняет свой смысл название «редкие газы», давным-давно предложенное В. Рамзаем: они ведь действительно редкие. Рамзай писал в свое время, что ксенона в атмосфере меньше, чем золота в морской воде...

Д. Н. Трифонов

ХИМИЯ ЗЕМЛИ

Есть возникшее в глубине веков изречение: «Прежде чем считать звезды, посмотри под ноги». По-научному его можно было бы перефразировать так: «Изучая звезды и галактики, не меньше внимания стоит уделять земным недрам». И не только с той целью, чтобы обнаружить в них новые полезные ископаемые. А также и затем, чтобы детально разобраться в том, как они, эти самые земные недра, формировались на протяжении миллиардов лет и какие закономерности управляли и управляют их формированием. Нашу планету часто именуют гигантской химической лабораторией. Мы бы уточнили: физико-химической, потому что наблюдаемое ныне распределение и состав тысяч горных пород и минералов – это результат действия многих и физических, и химических процессов. Они должны быть объектом исследования нескольких научных дисциплин. Среди таких дисциплин первое место, безусловно, принадлежит *геохимии*.

Что же это за наука? Если мы напишем такое «уравнение»: «геохимия = геология + химия», оно, конечно, будет справедливым, но только отчасти. Геохимию часто рассматривают как некоторую гибридную научную область, возникшую на границе геологии и химии. Но это, пожалуй, слишком приблизительное представление, хотя и ставшее общепринятым. Можно даже высказать слегка крамольную мысль, что сам термин «геохимия», возможно, возник, в частности, потому, что в арсенале научных понятий не нашлось более подходящего. Он появился в последней четверти XIX в., и, скорее всего, его впервые употребил один из первых профессиональных геохимиков – американский ученый Ф. Кларк.

Кларк рассуждал так: каждая горная порода, любой минерал – своеобразная химическая система. Под действием различных агентов в ней происходят различные химические изменения. В результате возникает система, более устойчивая. Предмет геохимии состоит в изучении этих изменений.

Выдающийся русский и советский ученый В. И. Вернадский по праву считается одним из основателей современной геохимии. В 1927 г. он так расшифровал ее содержание: «Геохимия научно изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры, и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве – времени, их генетические на нашей планете соотношения».

Вот здесь уместно заметить, что мы вовсе не так хорошо знаем планету Земля. Пожалуй, звездные миры и другие астрономические объекты или строение и свойства атомных ядер являются менее загадочными. Другой крупнейший советский геохимик – А. Е. Ферсман однажды очень тонко заметил, что если бы земной шар был величиной с арбуз, то наше проникновение в глубь его измерялось бы десятыми долями миллиметра. Недавно сверхглубокая буровая скважина на Кольском полуострове в России достигла одиннадцатикилометровой глубины, и, чем глубже проникает сверло бура, тем более неожиданными оказываются результаты исследования. Земная кора имеет толщину около 30 км под континентами и около 5 км под океаном. Ниже границы земной коры располагается во многом еще загадочный слой Мохо, названный так в честь сербского геохимика Мохоровичича. Ниже слоя Мохо до глубины 2900 км располагается мантия. И наконец, в середине, в центре планеты Земля, находится ядро. По поводу строения мантии и тем более ядра, а также их химического состава существуют лишь в той или иной мере обоснованные предположения. Потому-то экспериментальная геохимия пока оказывается довольно «поверхностной» наукой.

Остановимся на определении В. И. Вернадского, что современная геохимия изучает историю атомов химических элементов Земли, точнее сказать, земной коры. Сфера земной коры очень небольшая, на ее долю приходится всего 0,5% от общей массы планеты (на долю мантии – 68,1%, на долю ядра – 31,4%).

Одна из важнейших задач геохимии – определение распространенности химических элементов в земной коре. Собственно, с этих исследований во многом и началась геохимия как наука.

Долгое время распространенность различных простых веществ невольно связывалась с их практическим применением. С этой точки зрения должны были бы считаться распространенными все металлы древности.

Впервые попытался оценить средний химический состав земной коры в 1815 г. английский минералог В. Филлипс на примере, правда, всего лишь 10 элементов. В общем он правильно определил количественную последовательность распространенности их и показал, что в неорганической природе резко преобладают кислород и оксиды кремния, алюминия и железа, подобно тому как в живой природе «царствует» четверка элементов-органогенов: кислород, водород, углерод и азот. Открытие и изучение новых минералов, обнаружение в природе новых химических элементов закладывали все новые и новые «кирпичики» в фундамент будущего здания геохимии. То была эпоха накопления сведений. Затем наступило время обобщений. И здесь мы снова назовем имя Ф. Кларка. Современное название величин, характеризующих распространенность элементов, – кларки. Американский геохимик проделал титаническую работу. Он проанализировал данные по химическому составу большого количества минералов и горных пород: этих данных было более 5000. В 1889 г. Ф. Кларк опубликовал первую сводную таблицу среднего химического состава земной коры. Это было лишь начало. Спустя 20 лет появился гораздо более капитальный труд, в котором Ф. Кларк обобщил работы почти 1000 исследователей. В этом справочнике можно было найти данные о составе горных пород, почв и вод. Вскоре Ф. Кларк с помощью геолога Г. Вашингтона произвел классический расчет среднего содержания химических элементов в условном слое земной коры толщиной 16 км. Полученные данные для наиболее распространенных элемен-

тов с тех пор изменялись в незначительной степени. Вот для примера небольшая таблица.

Содержание в земной коре наиболее распространенных элементов (в % от массы земной коры)

Кислород	47,2	Кальций	3,6
Кремний	27,6	Натрий	2,64
Алюминий	8,80	Калий	2,6
Железо	5,10	Магний	2,10

В сумме эти числа дают около 98%. Следовательно, на долю всех остальных элементов, существующих на Земле, приходится немногим более 2%. Словом, геохимия констатирует крайне неравномерное распределение химических элементов в земной коре.

А есть ли возможность оценить состав земного шара в целом, а не только его тонкой поверхностной «кожуры»? В принципе такая возможность – во многом, конечно, теоретическая – существует. Она требует учета большого количества физических и химических данных, и прежде всего выбора определенной гипотезы о внутреннем строении Земли. Например, можно предположить, что мантия и кора содержат вещество, состав которого в среднем близок к составу метеоритов. Одна из попыток рассчитать средний химический состав земного шара принадлежит американскому исследователю Б. Мэйсону.

Вот предложенная им последовательность химических элементов (в % от массы): железо – 38,8, кислород – 27,17, кремний – 13,84, магний – 11,25, сера – 2,74, никель – 2,70, алюминий – 1,07, кальций – 1,07, натрий – 0,51, кобальт – 0,20. Такова первая десятка наиболее распространенных элементов земного шара. Сравните эти числа с теми, что приведены в табличке.

Но вернемся снова к земной коре. Если выписать величины кларков химических элементов в соответствии с их порядковыми номерами в периодической системе, то обнаруживаются любопытные закономерности. Оказывается, все наиболее распространенные элементы располагаются в верхней части менделеевской таблицы: все те, что приведены в таблице, имеют сравнительно небольшие порядковые номера. Кларки элементов, расположенных за железом, колеблются в интервале 10^{-2}–10^{-16}%. Но в общем среднее содержание элементов изменяется по мере увеличения зарядов ядер их атомов. Наиболее редкие радиоактивные элементы, кроме тория и урана, являются родоначальниками радиоактивных семейств (их кларки $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}5 \cdot 10^{-4}$% соответственно). Все же другие природные радиоактивные элементы являются как бы вторичными продуктами радиоактивных последовательных превращений тория и урана. Если оценить суммарные «ресурсы» протактиния, радия, актиния, франция, радона, астата, то в шестнадцатикилометровой толще земной коры их окажется немногим более 1 млн. т. Объясняется такой диссонанс просто. Торий и уран имеют очень большие периоды полураспада. Продукты их превращений, напротив, отнюдь не долгоживущи и потому не успевают накапливаться в сколь-нибудь ощутимых количествах. Впрочем, вопросы, связанные с поведением в земной коре радиоактивных элементов, изучает ядерная геохимия.

Широко распространено понятие *редкие элементы*, но достаточно четкого определения оно не имеет.

Обычно к этой геохимической группе элементов относят те, кларк которых имеет порядок 10^{-5}%. Однако такое представление довольно условно, в чем можно убедиться на следующем примере. Возьмем химический элемент германий с порядковым номером 32, один из той знаменитой «троицы» элементов, которые были предсказаны Д. И. Менделеевым. Его кларк превышает 10^{-4}%, т. е. его на Земле значительно больше, чем многих металлов и неметаллов, открытых задолго до него. Случайно ли то, что германий был обнаружен только в 1886 г.? Если вспомнить историю, то он был выделен немецким химиком К. Винклером из очень редкого минерала аргиродита. Этот минерал – представитель крайне немногочисленной группы собственных минералов германия, т. е. таких, в которые он входит в качестве составной части. Основные же запасы германия буквально распылены, рассеяны по многим другим минералам и рудам различных элементов. Германий и некоторые его геохимические «сородичи» (скандий, галлий, рубидий, цезий, индий, гафний, рений и др.) получили наименование рассеянных. Если обратиться к хронологии открытия химических элементов, то выяснится, что рассеянные элементы стали известны далеко не в первую очередь. Химический анализ должен был приобрести значительно большую «остроту зрения», чтобы «разглядеть» незначительные примеси рассеянных элементов среди большой массы «обычных» веществ. Огромную роль здесь сыграл спектральный анализ, открытый в 1859–1860 гг.

Когда говорят о значении периодического закона Д. И. Менделеева, обязательно упоминают, что он имел и имеет важное значение для развития геохимии. В самом деле, современная геохимия, коль скоро она призвана изучать историю атомов химических элементов, немыслима без периодической системы и теоретических представлений о строении атомов.

Еще в середине 20-х годов крупнейший геохимик из Норвегии В. Гольдшмидт предложил геохимическую классификацию элементов, опирающуюся на менделеевскую таблицу. Он связал ее также с закономерностями построения внешних электронных оболочек атомов и ионов. В основных чертах эта классификация сохранилась и в наши дни.

В соответствии с ней все химические элементы разбиваются на четыре геохимические группы.

Самая многочисленная из них – первая, включающая 54 элемента, т. е. более половины элементов, существующих в природе. Они называются *литофильными*, т. е. дословно в переводе с греческого πετρα означает «камнелюбивые». Они составляют основу большинства горных пород и легко образуют кислородсодержащие минералы. С точки зрения строения атомов литофильные элементы имеют характерный общий признак: на внешней электронной оболочке их ионов содержится 8 электронов. Эти элементы в свободном состоянии в земной коре существовать не могут. Около 95% земной коры состоит из соединений литофильных элементов. Какие же, наконец, это элементы? Щелочные и щелочноземельные металлы, галогены, алюминий, кремний, углерод, титан, редкоземельные элементы, торий, уран и др.

Следующая по численности – группа *халькофильных* элементов

(«меднолюбивых» в переводе с греческого). Их девятнадцать, и свое название они получили в связи с определенными свойствами меди, на которую они похожи в своем геохимическом поведении. Эти элементы отчетливо проявляют склонность образовывать природные соединения с серой и ее аналогами по группе периодической таблицы Д. И. Менделеева – селеном и теллуром. На внешней оболочке катионов халькофильных элементов содержится 18 электронов. К халькофилам принадлежат такие элементы, как медь, серебро, золото, цинк, ртуть, германий, свинец, сера; некоторые из них встречаются в природе в свободном виде.

Сидерофильных (или «железолюбивых») элементов одиннадцать. Многие из них встречаются в самородном состоянии. Это элементы VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева: семейство железа и семейство платиновых металлов, а также молибден и рений. На внешней оболочке их ионов содержится от 9 до 17 электронов.

Всего 8 простых веществ, составляющих земную атмосферу, относится к *атмофильным* элементам (водород, азот, кислород и благородные газы). Их атомы или ионы содержат на внешней оболочке 2 или 8 электронов.

Эта геохимическая классификация элементов оказывает большую помощь при изучении сложнейших процессов химической дифференциации различных веществ и соединений в толще земной коры и в метеоритах. Она объясняет распределение отдельных элементов по различным слоям Земли. Можно провести аналогию с плавкой шихты в доменной печи. При доменной плавке вверх удаляются газы, сверху расплава всплывает шлак, под шлаком накапливаются сульфидные соединения, а в нижней части домны образуется металлическое железо. Мы видим, что происходит как бы отчетливое разделение элементов на четыре геохимические группы. Наверху – газовая фаза (атмофилы), ниже – шлаки, скопление разных оксидов (литофилы), еще ниже – сульфиды (халькофилы) и, наконец, в самом низу – металлическое железо (сидерофилы).

Ученые полагают, что на заре своего образования планета Земля была холодной и лишь со временем составляющее ее вещество расплавилось под влиянием гравитационного сжатия и теплоты распада радиоактивных элементов. Земля стала представлять собой нечто вроде гигантской доменной печи. На ее «дне» – в самом центре планеты – оседали расплавленные железо, кобальт и никель, типичные сидерофильные элементы. От центра к поверхности располагались «сульфиды» и «шлаки», составляющие мантию и земную кору. В состав земной атмосферы вошли выделявшиеся в ходе этой гигантской плавки газы – атмофилы. Затем начался процесс остывания, возникла «земная твердь», появились водоемы. Вероятно, жизнь на Земле могла возникнуть лишь тогда, когда образовалась земная кора и появилась гидросфера – водная оболочка Земли.

В процессе «доменной плавки» образовывались многочисленные минералы и руды, изучение распределения и состава которых входит в задачи геохимии. Здесь она тесно связана с геологией. В XX столетии возникла еще одна научная дисциплина на стыке наук – *биогеохимия*. Основателем ее был В. И. Вернад-

ский. Она изучает геохимические процессы, связанные с живым веществом. Живые организмы играют огромную роль в миграции атомов. Результатом деятельности живых организмов является образование еще одной оболочки Земли – биосферы. И наконец, назовем еще *гидрохимию* – химию гидросферы: она тоже ведь составная часть геохимии. Каждая из этих геохимических «ветвей» своими методами изучает историю атомов химических элементов. Существующая модель земного шара «земная кора – мантия – ядро» ныне общепринята. Более или менее установились представления относительно состава этих сфер Земли. Правда, достижения экспериментальной геохимии в последнее время несколько поколебали сложившиеся представления. При бурении скважины на Кольском полуострове выяснилось, что температура земных недр растет с глубиной быстрее, чем это предполагалось; несколько иными оказались состав и строение пород, залегающих на больших глубинах.

А что же ожидает ученых дальше по мере проникновения в еще большие земные глубины?

По мере удаления от поверхности Земли увеличивается сжатие, которому подвергается вещество. Расчеты показывают, что в земном ядре давление должно достигать 3 млн. атм. При таком колоссальном постоянно действующем давлении очень многие вещества как бы металлизируются, переходят в металлическое состояние. Появлялась даже гипотеза, что ядро нашей планеты состоит из... металлического водорода. (Кстати, не так давно в США ученым удалось получить водород в металлическом состоянии.) Все это очень проблематично, но если считать, что Земля имеет железоникелькобальтовое ядро, то свойства этих металлов в условиях колоссальных давлений должны быть необычными. При таких сжатиях могут наблюдаться и еще более удивительные явления: может изменяться электронная структура атомов химических элементов, прежде всего внешние электронные оболочки.

Каждый из вас без труда изобразит строение атома калия. У него 19 электронов: два на *K*-оболочке, восемь на *L*-оболочке, а также восемь на *M*-оболочке и один электрон на внешней *N*-оболочке. Но, как известно, *M*-оболочка остается еще не заполненной и располагает десятью «вакантными» местами. Теоретики предполагают, что при сверхвысоких давлениях единственный электрон из внешней оболочки атома калия может быть перемещен на одно из свободных мест в предыдущей недостроенной оболочке. Образуется необычный атом: он имеет заряд ядра такой же, как у калия, ядро атома остается неизменным, но электронная конфигурация перестраивается. В ней вместо четырех оболочек оказывается три, распределение электронов в которой 2–8–9. Если бы такой «неокалий» удалось каким-то образом приготовить в лаборатории и сохранить его в таком необычном состоянии, то, очевидно, свойства его оказались бы весьма своеобразными. Ведь химические особенности элементов зависят прежде всего от строения внешних электронных оболочек их атомов. Вполне допустимо и подтверждается расчетами, что на больших глубинах такого рода электронные перестройки реальны и там действительно могут существовать атомы разных химических элемен-

тов с необычными электронными конфигурациями. Поэтому сейчас уже можно говорить о новой области геохимической науки – *геохимии высоких давлений*.

Многие задачи решает современная геохимия. Особенно велика ее роль в поисках полезных ископаемых. Но не менее важно и одно из ее теоретических значений – создание важнейших обобщений относительно эволюции вещества Земли в связи с эволюцией атомов в космосе. Весь химический состав нашей планеты – это своеобразное отражение давно протекавших космических процессов, в том числе образования химических элементов в звездах. Геохимическая история атомов на Земле тесно связана с их историей космической, которую изучает наука *космохимия*.

Тит Лукреций Кар

ОТКРЫТИЕ МЕТАЛЛОВ

Было открыто затем и железо и золото с медью,
Вскоре также еще серебро и свинцовая сила,
После того как огонь истребил, охвативши пожаром,
Лес на высоких горах... недра земли распаялись.
И, в углубленья ее собираясь, по жилам кипящим
Золото, медь, серебро потекли раскаленным потоком
Вместе с ручьями свинца. А когда на земле появились
Слитки застывшие их, отливавшие ярко, то люди
Начали их поднимать, плененные глянцем блестящим,
И замечали кругом, что из них соответствует каждый
В точности впадине той, которая их заключала.
Это внушило ту мысль, что, расплавив, металлы возможно
В форму любую отлить и любую придать им фигуру;
И до любой остроты, и до тонкости также возможно
Лезвий края довести, постепенно сжимая их ковкой,
Чтобы оружье иметь и орудья для рубки деревьев,
Чтобы обтесывать лес и выстругивать гладкие брусья,
Чтобы буравить, долбить и просверливать в дереве дыры.
Это они серебром или золотом делать пытались
Так же сначала, как силой могучей и мощною меди
Тщетно; слабей была стойкость у этих металлов, и с медью
Вровень они не могли выдерживать грубой работы.
Ценной была тогда медь, а золото было в презреньи,
Как бесполезная вещь с лезвеё, от удара тупевшим.
Ныне в презрении медь, а золото в высшем почете.
Так обращенье времен изменяет значенье предметов:
Что было раньше в цене, то лишается вовсе почета,
Следом другое растет, выходя из ничтожества к блеску.
Далее, как естество железа было открыто,
Это и сам без труда ты понять в состоянии, Меммий.
Древним оружьем людей были руки, ногти и зубы,
Камни, а также лесных деревьев обломки и сучья,
Пламя, затем и огонь, как только узнали их люди.
Силы железа потом и меди были открыты.
Но применение меди скорей, чем железа, узнали:
Легче ее обработка, а также количество больше.
Медью и почву земли бороздили, и медью волненье
Войн поднимали, и медь наносила глубокие раны;
Ею и скот и поля отнимали: легко человекам,

ружеиным в бою, безоружное все уступало.
по немалу затем одолели мечи из железа,
же из меди серпа становился предметом насмешек;

Стали железом потом и земли обрабатывать почву
И одинаковым все оружием в битвах сражаться.

И. Г. Хомченко

МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

Медь является одним из самых ревних» металлов: считается, что ди начали использовать ее для готовления орудий труда еще в IV е. до н. э. Распространение меди древности объясняется тем, что а встречается в природе в само-дном, т. е. металлическом, со-оянии. В таком виде медь нахо-ли в нашей стране на Урале, Америке, Японии, Китае и неко-рых других странах. На террито-и США был найден крупнейший известных самородков – его масса ставляла 420 т. Однако такие ходки встречаются редко.

Медь довольно легко можно по-чить из природных соединений – д. Когда люди научились восста-вливать углем медные руды, а из лученного металла изготовлять онзу – сплав меди с оловом, в ис-рии человечества начался так на-ваемый бронзовый век. Он про-лжался приблизительно с конца тыс. до н. э. до начала I тыс. до ., когда началось использование лезных орудий. В бронзовом веке дь играла важнейшую роль в звитии хозяйства. И в настоящее емя роль меди, ее сплавов и единений в развитии промышлен-сти и сельского хозяйства очень лика. Однако сейчас приходится лкиваться со значительной не-хваткой этого металла – запасы мед-х руд постепенно истощаются. дь медь занимает по распростра-нению в природе лишь 23-е место среди всех элементов: ее массовая доля в земной коре равна 0,01%.

Медь – это химический элемент с порядковым номером 29, располо-женный в I группе (побочной под-группе) и 4-м периоде периодичес-кой системы элементов Д. И. Мен-делеева. Латинское название меди cuprum и соответствующий ему сим-вол Cu происходят от названия острова Кипр. Именно с этого ост-рова в Средиземном море вывозили медь древние римляне и греки.

Что представляет собой метал-лическая медь? Это тяжелый розо-во-красный металл, мягкий и ков-кий, плавится при температуре 1084,5°C, очень хорошо проводит электрический ток и теплоту: элект-рическая проводимость меди в 1,7 раза выше, чем алюминия, в 6 раз выше, чем железа, и лишь немного уступает электрической проводимо-сти серебра.

Электронная формула атома меди имеет следующий вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Образуя хи-мические соединения, атом может отдавать один, два или три элект-рона, проявляя степень окисления соответственно +1, +2 и +3. При этом наиболее устойчивыми явля-ются соединения меди (II), а наи-менее устойчивыми – соединения меди (III).

Медь относится к малоактивным металлам. Стандартный электрод-

ный потенциал меди равен +0,34 В, что определяет ее место в ряду стандартных электродных потенциалов: оно находится правее водорода. При обычных условиях она не взаимодействует с водой, растворами щелочей, соляной и разбавленной серной кислотой. Однако в кислотах – сильных окислителях (например, азотной и концентрированной серной) – медь растворяется:

$$Cu + \underset{\text{разбавленная}}{8HNO_3} =$$

$$= 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$Cu + \underset{\text{концентрированная}}{4HNO_3} =$$

$$= Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Cu + \underset{\text{концентрированная}}{2H_2SO_4} =$$

$$= CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Как малоактивный металл медь обладает достаточно высокой стойкостью к коррозии. Однако во влажной атмосфере, содержащей углекислый газ, медь покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди:

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O =$$
$$= Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$$

В большинстве известных соединений медь проявляет степень окисления +2. Соединения меди (II) – оксид CuO и гидроксид $Cu(OH)_2$ – довольно устойчивы. Этот гидроксид амфотерен, хорошо растворяется в кислотах:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

и в концентрированных щелочах.

Гидроксид меди (II) – труднорастворимое в воде вещество голубого цвета. При нагревании разлагается, образуя оксид меди (II) черного цвета:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

Темный цвет окисленных медных изделий обусловлен наличием на их поверхности этого оксида.

Для ионов меди (II) Cu^{2+} характерно образование *комплексных соединений*, например $K_2[Cu(CN)_4]$ – тетрацианокупрат (II) калия:

$$CuCl_2 + 4KCN =$$
$$= K_2[Cu(CN)_4] + 2KCl$$

Из других комплексных соединений меди (II) отметим соединение с аммиаком. Если к раствору хлорида меди (II) прилить небольшое количество раствора аммиака, то выпадет осадок гидроксида меди (II):

$$CuCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O =$$
$$= Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

Если добавить избыток аммиака, то гидроксид растворится с образованием комплексного соединения темно-синей окраски, характерной для аммиачного комплекса меди:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Эта реакция является качественной на ион меди (II).

Растворимость гидроксида меди (II) в щелочах также связана с образованием комплексных соединений:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

Образованием комплексных соединений объясняется цвет растворов солей меди (II). Почему, например, безводный сульфат меди (II) – вещество белого цвета, а раствор этой соли имеет голубую окраску? При растворении происходит химическое взаимодействие ионов соли с водой,

и образуются так называемые *аквакомплексы* меди, имеющие голубую окраску:

$$CuSO_4 + 6H_2O = [Cu(H_2O)_6]SO_4$$

Соединения меди (III), например Cu_2O_3 или $KCuO_2$, встречаются редко, они малоустойчивы. Устойчивость соединений меди (I) выше, однако и они в водных растворах легко подвергаются диспропорционированию (реакции самоокисления-самовосстановления):

$$2Cu^+ = Cu + Cu^{2+}$$

Соединения меди (I) часто встречаются в природных веществах. В минерале куприте содержится оксид Cu_2O, в медном блеске (халькозине) – сульфид Cu_2S.

Среди других природных соединений меди отметим халькопирит (медный колчедан) $CuFeS_2$, ковелин CuS, малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

Исходным сырьем для промышленного получения меди служат главным образом сульфидные руды, при этом считается рентабельным перерабатывать породы, содержащие более 1% металла. Процесс получения меди из сульфидных руд относят к *пирометаллургическим* (протекающим при повышенной температуре). Его можно упрощенно представить следующим образом: вначале сульфид меди (например, Cu_2S) подвергают окислительному обжигу:

$$Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2$$

К образовавшемуся оксиду меди (II) добавляют новую порцию сульфида. При высокой температуре протекает реакция:

$$2CuO + Cu_2S = 4Cu + SO_2$$

Выделяется технический металл, содержащий 97–98% меди.

Одна из важнейших отраслей применения меди – электротехническая промышленность. Из меди изготавливают электрические провода. Для этой цели металл должен быть очень чистый: примеси резко снижают электрическую проводимость. Присутствие в меди 0,02% алюминия снизит ее электрическую проводимость почти на 10%. Еще более резко возрастает сопротивление металла в присутствии неметаллических примесей. Для получения чистой меди, которую можно использовать в электротехнике, проводят ее *электрорафинирование*. Этот метод основан на проведении электролиза водного раствора соли меди с растворимым медным анодом. Техническую, или черновую, медь, которая служит одним из электродов, погружают в ванну, заполненную водным раствором сульфата меди. В ванну погружают еще один электрод. К электродам подключают источник постоянного тока таким образом, чтобы техническая медь стала анодом (положительный полюс источника тока), а другой электрод – катодом. На аноде идет реакция окисления металла:

$$\text{анод}(+)\,Cu\,(\text{техн.}) - 2e^- \rightarrow$$
$$\rightarrow Cu^{2+} + \text{примеси}$$

Ионы меди переходят в раствор и перемещаются к катоду (отрицательно заряженному электроду). Нерастворимые примеси собираются вблизи анода, некоторые примеси могут переходить в раствор. На катоде протекает процесс восстановления ионов меди:

$$\text{катод}(-)\,Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Условия электролиза таковы, что примеси, находящиеся в растворе, не восстанавливаются. Электрорафи-

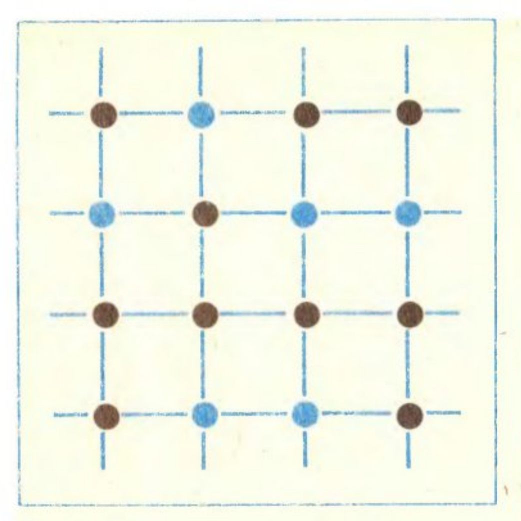


Рис. 33. Образование твердого раствора двумя металлами (кружочками обозначены атомы обоих компонентов раствора)

нированием получают *электролитическую медь* чистотой 99,98–99,999%, что вполне достаточно для нужд электротехники.

Очень важная область применения меди – производство *медных сплавов*. Со многими металлами медь образует так называемые *твердые растворы*, которые похожи на обычные растворы тем, что в них атомы одного компонента (металла) равномерно распределены среди атомов другого (рис. 33). Большинство сплавов меди – это твердые растворы.

Сплав меди, известный с древнейших времен, – *бронза* содержит 4–30% олова (обычно 8–10%). Интересно, что бронза по своей твердости превосходит отдельно взятые чистые медь и олово. Бронза более легкоплавка по сравнению с медью. До наших дней сохранились изделия из бронзы мастеров Древнего Египта, Греции, Китая. Из бронзы отливали в средние века орудия и многие другие изделия. Знаменитые Царь-пушка (рис. 34) и Царь-колокол в Московском Кремле также отлиты из сплава меди с оловом.

В настоящее время в бронзах олово часто заменяют другими металлами, что приводит к изменению их свойств. Алюминиевые бронзы, которые содержат 5–10% алюминия, обладают повышенной прочностью. Из такой бронзы чеканят медные монеты. Очень прочные, твердые и упругие бериллиевые бронзы содержат примерно 2% бериллия. Пружины, изготовленные из бериллиевой бронзы, практически вечные. Широкое применение в на-

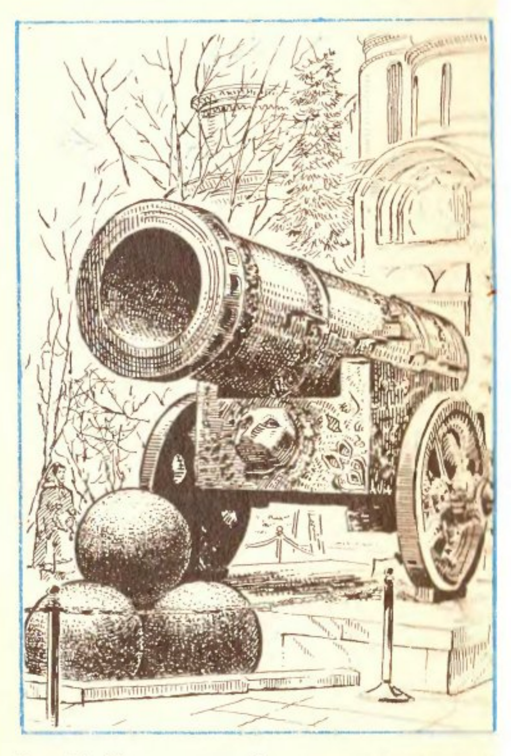


Рис. 34. Царь-пушка. Отлита из оловянистой бронзы в 1586 г. русским мастером А. Чоховым

родном хозяйстве нашли бронзы, изготовленные на основе других металлов: свинца, марганца, сурьмы, железа, никеля и кремния.

Большую группу составляют медно-никелевые сплавы. Эти сплавы имеют серебристо-белый цвет, несмотря на то что преобладающим компонентом является медь. Сплав *мельхиор* содержит от 18 до 33% никеля (остальное медь). Он имеет красивый внешний вид. Из мельхиора изготавливают посуду и украшения, чеканят монеты («серебро»). Похожий на мельхиор сплав – *нейзильбер* – содержит, кроме 15% никеля, до 20% цинка. Этот сплав используют для изготовления художественных изделий, медицинского инструмента. Медно-никелевые сплавы *константан* (40% никеля) и *манганин* (сплав меди, никеля и марганца) обладают очень высоким электрическим сопротивлением. Их используют в производстве электроизмерительных приборов. Характерная особенность всех медно-никелевых сплавов – их высокая стойкость к процессам коррозии – они почти не подвергаются разрушению даже в морской воде.

Сплавы меди с цинком с содержанием цинка до 50% носят название *латунь*. Это дешевые сплавы, обладают хорошими механическими свойствами, легко обрабатываются. Латуни благодаря своим качествам нашли широкое применение в машиностроении, химической промышленности, в производстве бытовых товаров. Для придания латуням особых свойств в них часто добавляют алюминий, никель, кремний, марганец и другие металлы.

Из латуней изготавливают трубы для радиаторов автомашин, трубопроводы, патронные гильзы, памятные медали, а также части технологических аппаратов для получения различных веществ.

В технике применяют процессы *меднения* – покрытие стальных изделий тонким слоем меди. Зачем это делается? Стальные детали и изделия часто покрывают защитно-декоративными хромовыми и никелевыми покрытиями. Такое покрытие, нанесенное непосредственно на сталь, непрочно: оно растрескивается и отпадает. Если сталь покрыть тонким слоем меди, а затем хромом или никелем, то электролитические осадки получаются высокого качества. Меднение проводят также для облегчения спаивания деталей – медь очень хорошо подвергается пайке.

Еще одна важная отрасль, где медь используется электрохимиками, – *гальванопластика*. Этот метод получения точных металлических копий был предложен в 1837 г. российским академиком Б. С. Якоби. Сущность метода состоит в следующем. Вначале изготавливается исходная форма или берется предмет, подлежащий копированию. Они могут быть выполнены из гипса, пластмассы, воска, металлов и других материалов. Если форма сделана не из металла, то на нее наносят токопроводящий слой: чаще всего напыляют тонкий слой графита. Затем проводят электролиз раствора, содержащего соли меди, причем форма с напыленным токопроводящим слоем играет роль катода. На слое графита оседает металлическая медь. Таким образом получается копия, которая может быть использована для изготовления (например, методом литья) изделий, имеющих такую же форму, как и исходный предмет. В настоящее время методом гальванопластики изготовляют инструменты, грампластинки и т. д.

Соли меди (II) имеют широкое применение. Особенно важное значение имеет медный купорос – кристаллогидрат сульфата меди (II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Медный купорос используют в производстве минеральных и органических красителей, в медицинской промышленности, для пропитки древесины в качестве антисептика (предохраняет дерево от гниения). Большое значение имеет медный купорос в сельском хозяйстве: им протравливают семена перед посевом, опрыскивают деревья и кустарники для борьбы с вредителями.

Соединения меди обладают высокой биологической активностью. Они содержатся в животных и растительных организмах. В растениях медь участвует в процессах синтеза хлорофилла, поэтому она входит в качестве одного из компонентов в состав минеральных удобрений. Медь встречается в составе многих продуктов, которые использует в пищу человек: много меди, например, в молоке. Употребление продуктов с пониженным содержанием меди может привести к различным заболеваниям, в частности, может ухудшиться состав крови. Однако избыток соединений меди также вреден, он может привести к тяжелым отравлениям. Вот почему не рекомендуется пользоваться при приготовлении пищи медной посудой: при кипячении в раствор может перейти избыточное количество меди. Можно лишь использовать медную посуду, хорошо облуженную изнутри, т. е. покрытую слоем олова.

С. А. Погодин

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Очень долгое время, почти до конца XVIII в., считалось, что существует всего 7 металлов: золото, серебро, ртуть, медь, железо, олово, свинец. Золото и серебро, не изменяющиеся при действии воздуха, влаги и высокой температуры, получили название совершенных, благородных металлов. Прочие же металлы, которые под действием воды и воздуха теряют металлический блеск, покрываясь налетом, а после прокаливания превращаются в рыхлые, порошкообразные «земли» или «окалины» (оксиды), были названы несовершенными, неблагородными.

Такое деление металлов нередко применяется и в наши дни, но с тем отличием, что к двум благородным металлам древнего мира и средневековья – золоту и серебру – на рубеже XVIII и XIX вв. прибавились платина и четыре ее спутника: родий, палладий, осмий, иридий. Рутений, пятый спутник платины, был открыт только в 1844 г.

Благородные металлы очень мало распространены в природе (см. табл. 3) на стр. 122.

В природе благородные металлы встречаются почти всегда в свободном (самородном) состоянии. Некоторое исключение составляет серебро, которое находится в природе и в виде самородков, и в виде соединений, имеющих значение как рудные минералы (серебряный блеск, или аргентит Ag_2S, роговое серебро, или кераргирит $AgCl$, и др.).

Свойства благородных металлов

(Виноградов А. П. Геохимия: Краткая химическая энциклопедия.– М., 1961.– Т. 1.– С. 849–850)

Название и содержание в твердой земной коре (массовая доля в %)	Символ	Атомный номер	Наружные электроны атома	Относительная атомная масса	Изотопный состав	Плотность при 20 °С (г/см³)	Температура плавления (°С)	Температура кипения (°С)	Степень окисления
Серебро (Argentum) $1 \cdot 10^{-5}$	Ag	47	$4d^{10}5s^1$	107,8680	107 (51,35%) 109 (48,65%)	10,50	960,50	2212	1, (2), (3)
Золото (Aurum) $5 \cdot 10^{-7}$	Au	79	$5d^{10}6s^1$	196,9665	197 (100%)	19,32	1064,4	2941	1, (2), 3
Рутений (Ruthenium) $5 \cdot 10^{-7}$	Ru	44	$4d^7 5s^1$	101,07	7 изотопов с массовыми числами 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104, наиболее распространен 102 (31,6%)	12,4	2250	ок. 4900	от 1 до 8, наиболее характерны 3, 5, 8
Родий (Rhodium) $1 \cdot 10^{-7}$	Rh	45	$4d^8 5s^1$	102,9055	103 (100%)	12,44	1960	ок. 4500	(2), 3, (4)
Палладий (Palladium) $1 \cdot 10^{-6}$	Pd	46	$4d^{10}$	106,4	6 изотопов с массовыми числами 102, 104, 105 (22,23%), 108 (26,71%), 110 (11,81%)	12,02	1552	ок. 3980	2, (3), 4
Осмий (Osmium) $5 \cdot 10^{-6}$	Os	76	$5d^6 6s^2$	190,2	7 изотопов с массовыми числами 184, 186, 187, 188, 189, 190 (26,4%), 192 (41,0%)	22,5	ок. 3050	ок. 5500	(2, 3), 4, 6, 8
Иридий (Iridium) $1 \cdot 10^{-7}$	Ir	77	$5d^7 6s^2$	192,22	191 (38,5%), 193 (61,5%)	22,4	2410	ок. 5300	(1, 2), 3, 4, (6)
Платина (Platinum) $5 \cdot 10^{-7}$	Pt	78	$5d^9 6s^1$	195,09	6 изотопов с массовыми числами 190, 192 (оба слабо радиоактивны), 194 (32,9%), 195 (33,8%), 196 (25,2%), 198 (7,19%)	21,45	1769	ок. 4530	2, (3), 4

Месторождения серебра имеются в Средней Азии, Сибири, на Дальнем Востоке, в Канаде, США, Мексике, Австралии.

Основной формой нахождения золота в природе является самородное золото.

То, что принято называть самородной платиной, является сплавом платины (75–92%) с железом (до 20%), родием, палладием, осмием, иридием, иногда медью и никелем, рутением. Подобно золоту, самородная платина образует и коренные, и россыпные месторождения. Одно из коренных месторождений платины находится на Урале. Оно представляет собой массив дунита (изверженная горная порода, состоящая из силикатов железа и магния с примесью железняка). В нем содержатся включения самородной платины в виде зерен.

Под действием воздуха, влаги и колебаний температуры платиноносные горные породы превращаются в сыпучее тело – песок. Вода переносит его в долины, овраги, на дно ручьев и рек. Так образуются россыпные месторождения платины.

Важным источником промышленной добычи благородных металлов являются полиметаллические руды, содержащие очень небольшие количества серебра, золота, платины, палладия.

История благородных металлов – одна из самых интересных глав истории материальной культуры. По мнению многих ученых, золото было первым металлом, который человечество начало использовать для изготовления украшений, предметов домашнего обихода и религиозного культа. Золотые изделия были найдены в культурных слоях эпохи неолита (V–IV тысячелетия до н. э.). В Египте, Индии, Китае и других странах в IV–III тысячелетиях до н. э. добывали золото и серебро, из которых изготовляли различные предметы. (Интересно, что в Древнем Египте серебро ценилось дороже золота.) Золото и серебро использовались как деньги в Египте, Индии, Китае и государствах Месопотамии уже за 1500 лет до н. э., а в Древней Греции – около VII в. до н. э. В VII в. до н. э. в Лидии началась чеканка монеты, откуда она распространилась на другие государства античного мира: Грецию, Персию, Карфаген и Рим (VI–V вв. до н. э.). Древнейшим монетным металлом был электрон – природный сплав золота с 20–40% серебра. В VI в. до н. э. лидийский царь Крез заменил электрон золотом; этому примеру последовали азиатские государства. В Греции и ее колониях монетным металлом было серебро. В Древнем Риме монеты первоначально чеканились из меди, но в 269 г. до н. э. произошел переход на серебряную единицу (сестерций).

И в древности, и в средние века основными областями применения золота и серебра были ювелирное дело и изготовление монет. При этом недобросовестные люди, как ремесленники, так и лица, стоявшие у власти, прибегали к обману, не гнушались сплавлением драгоценных металлов с более дешевыми – золота с серебром или медью, серебра с медью. Хорошо известен рассказ древнегреческого писателя Плутарха о том, как сиракузский царь Гиерон II поручил Архимеду узнать, нет ли примеси серебра в золотой короне, изготовленной по заказу царя.

Ученый, пользуясь открытым им законом, взвесил корону сначала на воздухе, а затем в воде и вычислил ее плотность. Она оказалась мень-

ше, чем у чистого золота. Так был разоблачен корыстный ювелир.

Способ испытания золотых и серебряных изделий (особенно монет) на чистоту был известен уже в глубокой древности. Он состоял в сплавлении пробы металла со свинцом и затем в окислительном обжиге жидкого сплава в сосуде из пористого материала (костной золы). При этом свинец и другие неблагородные металлы окислялись. Расплавленная смесь оксида свинца PbO с другими оксидами всасывалась пористым материалом, а благородный металл оставался неокисленным. Зная массу взятой пробы и массу выделенного из него «королька» золота или серебра, определяли содержание благородного металла в пробе.

Совершенно очевидно, что Архимед не мог воспользоваться этим приемом для разрешения заданного ему вопроса; к тому же Гиерон II запретил повреждать корону. А пробирных игл в то время в Древней Греции не было, как не были известны и способы разделения золота и серебра.

Пробирные иглы изготовляют из золота и меди (или серебра и меди), взятых в различных отношениях, заданных заранее. На отполированной поверхности пробирного камня (черного кремнистого сланца) наносят черту сперва испытуемым изделием, затем пробирной иглой, наиболее близкой к нему по цвету, а потом иглами соседних составов. Сравнивая окраску всех этих черт, можно определить приблизительно содержание благородного металла в испытуемом предмете. Пробирные иглы применялись уже в Древней Индии. В Западной Европе появились около XIV в.

И в древности, и в средние века подделка золота и серебра была широко распространена. Несмотря на жестокие наказания, которые угрожали фальсификаторам монеты (начиная с отсечения кисти и кончая сожжением заживо), «проклятая страсть к золоту» брала верх. Та же страсть была движущей силой алхимии (см.: Книга для чтения по неорганической химии, ч. I. М., Просвещение, 1983, с. 31–53).

Называя главные моменты ранней стадии периода первоначального накопления капитала, К. Маркс прежде всего отмечает открытие золотых и серебряных рудников в Америке. Были найдены богатые месторождения золота в Мексике (1500), в Перу и Чили (1532), в Бразилии (1577). Серебряные руды были обнаружены во второй трети XVI в. в Мексике и Перу. В XVI в. большие количества золота и серебра стали поступать из Нового Света в Европу.

Первую в России золотую россыпь обнаружил весной 1724 г. крестьянин Ерофей Марков в районе Екатеринбурга. Ее эксплуатация началась только в 1748 г. Добыча уральского золота медленно, но неуклонно расширялась. В начале XIX в. были открыты новые месторождения золота в Сибири. С 1821 по 1850 г. в России было добыто 3293 т золота, т.е. почти в 3,9 раза больше, чем во всех остальных странах мира (893 т).

С открытием богатых золотоносных районов в США (Калифорния, 1848 г.; Колорадо, 1858 г.; Невада, 1859 г.; Аляска, 1890 г.), Австралии (1851), Южной Африке (1884) Россия утратила свое первенство в добыче золота, несмотря на то что были введены в эксплуатацию новые месторождения, главным образом в Восточной Сибири.

Добыча золота велась в России полукустарным способом, разрабатывались преимущественно россыпные месторождения. Свыше половины золотых приисков находилось в руках иностранных монополий.

Самородная платина, по имею-

щимся данным, была известна в Древнем Египте, Эфиопии, Древней Греции и в Южной Америке. В XVIII в. испанские колонизаторы обнаружили в золотых россыпях в Колумбии самородки тяжелого тускло-белого металла, который не удавалось расплавить. Его назвали платиной (уменьшительное от исп. plata – серебро). В 1744 г. испанский путешественник Антонио де Ульоа привез образцы платины в Лондон. Ученые очень заинтересовались новым металлом. В 1789 г. А. Лавуазье включил платину в список простых веществ.

Но вскоре оказалось, что самородная платина содержит другие, еще неизвестные металлы.

В 1803 г. английский физик и химик У. Уолластон открыл в ней палладий, получивший свое название от малой планеты Паллады, и родий, названный так по розово-красному цвету его солей (от греч. rhódon – роза). В 1804 г. английский химик С. Теннант, исследуя остаток от растворения самородной платины в «царской водке» (смесь азотной и соляной кислот), нашел в нем еще два новых металла. Один из них – иридий – получил название вследствие разнообразия окраски его солей (от греч. iris – радуга). Другой был назван осмием по резкому запаху его оксида OsO_4 (от греч. osmé – запах). Наконец, в 1844 г. профессор Казанского университета К. К. Клаус открыл еще один спутник платины – рутений (от лат. Rhuthenia – Россия).

Материалом для исследования К. К. Клауса служили остатки от аффинажа (очистки) уральской самородной платины. Она была открыта в золотоносных песках Верх-Исетского горного округа в 1819 г. Вскоре и в других местах было найдено «белое», «лягушечье» золото или «серебрецо». В 1823 г. В. В. Любарский показал, что все эти находки не что иное, как самородная платина.

В 1824 г. на Урале было добыто 33 кг самородной платины, а в 1825 г. уже 181 кг. Незадолго перед этим (в 1823 г.) был уволен в отставку министр финансов Д. А. Гурьев, приведший Россию на грань денежной катастрофы. Его преемник



Карл Карлович Клаус (1796–1864)

Основные научные работы К. К. Клауса посвящены неорганическим соединениям платиновых металлов. Он установил состав остатков платиновой руды после ее растворения и предложил методы разделения и получения в чистом виде платиновых металлов. Открыл рутений, изучил его свойства и определил его массу. Впервые обратил внимание на аналогию между триадами рутений – родий – палладий и осмий – иридий – платина, что имело существенное значение для систематики химических элементов до открытия периодического закона. Внес вклад в создание аффинажной промышленности платиновых металлов. Исследовал также флору Заволжских и Прикаспийских степей.

Е. Ф. Канкрин, чтобы спасти положение, наметил в числе прочих мер чеканку платиновой монеты. В 1826 г. горные инженеры П. Г. Соболевский и В. В. Любарский разработали технологию получения ковкой платины.

Способ этот состоял в следующем: губчатую платину, полученную прокаливанием «нашатырной платины», т. е. гексахлорплатината аммония, набитую в цилиндрические железные формы, сильно сдавливали винтовым прессом и полученные цилиндры выдерживали при температуре белого каления около 36 ч, после чего из них отковывали полосы или прутки. К концу 1826 г. этим способом было получено 1590 кг ковкой платины. Ранее по способу парижского ювелира Жаннетти платину сплавляли с мышьяком. Сильным прокаливанием на воздухе мышьяк выжигали из полученных слитков, после чего их подвергали горячей ковке. Этот способ был крайне опасен для здоровья и сопряжен с большими потерями платины. За рубежом его заменил способ У. Уолластона, который хранился в тайне и был опубликован только в 1829 г. В основных чертах он схож со способом П. Г. Соболевского. Получение изделий посредством прессования и последующего спекания порошков металлов, карбидов и других соединений широко применяется под названием металлокерамики или *порошковой металлургии.*

В 1828 г. был начат выпуск платиновой монеты достоинством в 3, 6 и 12 руб. Но в 1845 г. царское правительство решило прекратить ее чеканку, а в 1862 г. продало за бесценок иностранной фирме остатки от аффинажа платины, накопившиеся на Монетном дворе.

В конце XIX в. спрос на платину сильно возрос, в частности, вследствие ее применения как катализатора в производстве серной кислоты. Однако владельцы уральских платиновых приисков, которые поставляли тогда около 95% мировой добычи платины, вместо того чтобы наладить аффинаж платины и производство платиновых изделий и препаратов, предпочли продавать сырую платину за границу. Так, Россия, будучи монополистом по добыче самородной платины, оказалась вынужденной покупать за рубежом платиновую посуду, проволоку и др. Только в 1914 г. был запрещен вывоз сырой платины, а в 1915–1918 гг. построен платино-аффинажный завод в Екатеринбурге.

Вскоре (в 1918 г.) была введена государственная монополия на до-



Лев Александрович Чугаев (1873–1922)

Научные исследования Л. А. Чугаева относятся к различным областям химии, но всемирное признание получили его работы по химии комплексных соединений. Он изучал оптическую и биологическую активность органических соединений. Разработал метод превращения спиртов в углеводороды термическим разложением метилксантогенатов (реакция Чугаева). Проводил бактериологические исследования, в ходе которых открыл чувствительную реакцию на обычную кишечную палочку. Исследуя комплексные соединения, установил правило, согласно которому наиболее устойчивые из этих соединений содержат во внутренней сфере пяти- или шестичленные циклы (правило циклов Чугаева). Открыл чувствительные аналитические реакции на металлы VIII группы, в частности на никель (реактив Чугаева) и осмий. Работами по комплексным соединениям развивал координационную теорию строения комплексных соединений. Впервые синтезировал пентааммониевые соединения четырехвалентной платины (соли Чугаева). Получил и исследовал комплексные соединения моно- и диоксимов с тяжелыми металлами. Установил кинетическое различие реакций стереоизомеров.

бычу, очистку и куплю-продажу драгоценных металлов. Тогда же по инициативе проф. Л. А. Чугаева был основан при Академии наук Институт по изучению платины и других благородных металлов (в 1934 г. вошел в состав Института общей и неорганической химии АН СССР). Его директорами были Л. А. Чугаев и Н. С. Курнаков.

В годы первой мировой и гражданской войн добыча золота и платины сильно упала. Но уже в 1921 г. Совнарком РСФСР издал постановление «О золотой и платиновой промышленности». В нем указывалось, что месторождения золота и платины составляют собственность государства, отмечалось особо важное значение их разработки и предусматривался ряд мер, направленных на восстановление и развитие добычи этих металлов. Так была возобновлена работа золотых и платиновых приисков, но с применением механизации в невиданных ранее масштабах. За годы Советской власти были открыты и введены в эксплуатацию месторождения золота в Сибири, Казахстане, Приморье и других районах СССР. Была налажена комплексная переработка медно-никелевых сульфидных руд Заполярья с извлечением из них драгоценных металлов.

В капиталистических странах (по оценке на 1970 г.) общая добыча золота составляет 1293,8 т, в том числе 999,7 т приходится на Южно-Африканскую Республику, 74,2 т – на Канаду, 52,9 т – на США, 21,5 т – на Австралию, остальное – на Японию, Мексику и Индию.

Главные зарубежные поставщики платины и ее спутников – ЮАР, Канада, Колумбия, США. Относительная стоимость платиновых металлов на рынках Запада (по данным конца 1960 г.) составляла, если принять стоимость золота за единицу:

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
1,8	6,2	1,0	7,5	5,3	4,3

В таблице (см. выше) приведены главнейшие физические свойства серебра и золота. По сравнению с его «соседкой» по побочной подгруппе первой группы – медью – периоди-



Николай Семенович Курнаков (1860–1941)

Основные научные работы Н. С. Курнакова посвящены изучению комплексных и интерметаллических соединений и солевых систем. Своими исследованиями в области металлографии и термографического анализа положил начало новому разделу химии – физико-химическому анализу, впервые открывшему возможности систематического изучения сложных многокомпонентных систем металлических сплавов, силикатов, соляных растворов. Изучая взаимодействие компонентов в процессе получения сплавов, установил образование фаз переменного состава. Эти соединения предложил назвать бертоллидами, в отличие от дальтонидов – соединений, подчиняющихся закону постоянства состава Пруста и закону кратных отношений Дальтона. Учение Курнакова о бертоллидах легло в основу всей современной химии твердого и жидкого состояний.

Н. С. Курнаков исследовал рассолы, грязи и соляные отложения многих бассейнов нашей страны. Он ввел понятие «коэффициент метаморфизации», который был положен в основу классификации соляных озер и широко применяется в настоящее время.

Исследования Курнакова в области комплексных соединений позволили создать ряд промышленно важных методов получения благородных металлов и их соединений.

ческой системы серебро обладает значительно большей химической стойкостью. В отличие от меди оно сохраняет металлический блеск при действии воздуха, влаги и углекислого газа. Но, подобно меди, серебро уже при комнатной температуре покрывается темным налетом сульфида Ag_2S. Подобно меди, серебро легко растворяется в холодной разбавленной азотной кислоте с образованием нитрата:

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

и в горячей концентрированной серной кислоте с образованием сульфата:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Нитрат серебра – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Из его водного раствора едкие щелочи осаждают бурый оксид серебра Ag_2O, уже при 300°C распадающийся на кислород и серебро. Галогениды серебра $AgCl$, $AgBr$, AgI в воде нерастворимы, но AgF хорошо растворим. Эти соединения образуют с аммиаком, цианидами щелочных металлов и тиосульфатом натрия хорошо растворимые комплексные соли:

$$[Ag(NH_3)_2]OH, \quad K[Ag(CN)_2],$$
$$[Ag(NH_3)_2]Cl, \quad Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$$

Все соли серебра легко восстанавливаются до металла. Нитрат серебра и его растворы, попав на кожу, оставляют на ней черные пятна мелкораздробленного серебра; отсюда старинное название $AgNO_3$ – ляпис (от лат. lapis internalis – адский камень).

Для серебра наиболее характерна степень окисления +1. Известны лишь немногие соединения серебра со степенью окисления +2, например фторид AgF_2, нитрат $Ag(NO_3)_2$. Вода разлагает их с выделением солей Ag^{+1} и кислорода.

По сравнению с серебром золото значительно более стойко против химических воздействий. С неметаллами, кроме галогенов, оно не реагирует даже при нагревании. Кислоты – соляная, азотная, серная – на золото не действуют. Оно растворяется только в смеси соляной и азотной кислот (которую алхимики назвали «царской водкой» по ее способности растворять золото, считавшееся «царем металлов»). В этой смеси образуется хлор и нитрозилхлорид $NOCl$:

$$3HCl + HNO_3 = Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

Хлор с золотом дает хлорид золота (III) $AuCl_3$. Он с соляной кислотой образует комплексную золото(III)хлороводородную кислоту $H[AuCl_4]$, которая выделяется при выпаривании ее раствора в виде желтых кристаллов состава $H[AuCl_4] \cdot 6H_2O$. Ее соль – тетрахлораурат натрия $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ (оранжево-желтые кристаллы) – хорошо растворима в воде.

Золото растворяется также в растворах цианидов натрия или калия при доступе воздуха:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Эта реакция, открытая в 1843 г. П. Р. Багратионом (племянником знаменитого полководца П. И. Багратиона), широко применяется для извлечения золота из руд.

Золото очень легко осаждается из растворов его соединений неорганическими восстановителями, например сульфатом железа (II):

$$2AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3 + 2Au$$

или хлоридом олова (II):

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2Au$$

Если последнюю реакцию проводить в разбавленных растворах, получается пурпуровый коллоидный раствор золота в гексагидроксооловянной кислоте $H_2[Sn(OH)_6]$, называемый «кассиевым пурпуром» (по имени немецкого врача А. Кассия, открывшего это явление примерно в середине XVII в.).

Многие органические вещества восстанавливают золото из его соединений.

Главнейшие свойства платиновых металлов приведены в таблице (см. выше). В VIII группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева эти элементы образуют две триады («тройки»), а именно: 1) легкие платиновые металлы – рутений, родий, палладий, имеющие плотность около 12 г/см^3; 2) тяжелые платиновые металлы – осмий, иридий, платина, имеющие плотность около 22 г/см^3. Все платиновые металлы в чистом виде имеют серебристо-белый цвет. Все они, кроме осмия, не окисляются на воздухе и очень стойки против действия многих химических реагентов. В соединениях платиновые металлы проявляют различные степени окисления и сильно выраженную склонность к образованию комплексных соединений.

Необходимо, однако, отметить, что платиновые металлы в виде так называемой «черни» (мелкого черного порошка, получаемого восстановлением растворов соединений платиновых металлов) значительно химически более активны, чем те же металлы в виде слитков. Подобным образом рутений, родий, осмий и иридий, будучи сплавлены с платиной, цинком, медью и другими металлами, переходят в раствор при действии «царской водки», хотя она не действует на эти металлы, взятые отдельно.

Химические свойства платиновых металлов имеют много общего. Удобнее всего проследить это, если рассматривать диады, образованные стоящими одним под другим легким и тяжелым платиновыми металлами.

Таких диад три: 1) рутений, осмий; 2) родий, иридий; 3) палладий, платина.

Рутений и осмий хрупки и очень тверды. При действии кислорода и сильных окислителей они образуют оксиды RuO_4 и OsO_4. Это легкоплавкие желтые кристаллы. Пары обоих соединений имеют резкий, неприятный запах и очень ядовиты. Оба соединения легко отдают кислород, восстанавливаясь до RuO_2 и OsO_2 или до металлов. Со щелочами RuO_4 дает соли (рутенаты):

$$2RuO_4 + 4KOH = 2K_2RuO_4 + 2H_2O + O_2$$

OsO_4 дает с гидроксидом калия комплексное соединение $K_2[OsO_4(OH)_2]$.

Родий и иридий менее тверды и хрупки, чем рутений и осмий. В виде сплавов родий и иридий очень медленно растворяются в «царской водке» с образованием комплексных кислот $H_3[RhCl_6]$ и $H_2[IrCl_6]$. Компактные же родий и иридий нерастворимы даже в «царской водке» при нагревании. При прокаливании в атмосфере кислорода оба металла образуют оксиды Rh_2O_3 и IrO_2, разлагающиеся при высоких температурах.

Палладий и платина – очень пластичные, сравнительно мягкие металлы. Палладий, подобно серебру, но в отличие от прочих платиновых металлов, растворяется при нагревании в азотной и концентрированной серной кислотах с образованием нитрата и сульфата палладия (II):

$$3Pd + 8HNO_3 = 3Pd(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

$$Pd + 2H_2SO_4 = PdSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

На платину эти кислоты не действуют. «Царская водка» при слабом нагревании растворяет и палладий, и платину с образованием комплексных соединений – тетрахлорпалладиевой кислоты $H_2[PdCl_4]$ и гексахлорплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$.

Гексахлорплатиновая кислота – красно-коричневые кристаллы состава $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$. Из ее солей большое значение для получения платины имеет гексахлорплатинат аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ – светло-желтые кристаллы, малорастворимые в воде. При прокаливании они разлагаются:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + \underbrace{2NH_3 + 2HCl}_{2NH_4Cl} + Cl_2$$

Платина остается в мелкораздробленном виде («платиновая губка»). Все платиновые металлы поглощают водород, особенно платина и палладий. Последний может поглотить до 900–1000 объемов водорода, при этом металл увеличивается в объеме и покрывается трещинами.

Металлургия благородных металлов существенно отличается от способов выплавки из руд таких металлов, как железо, медь, цинк, свинец, алюминий и магний. Объясняется это тем, что содержание благородных металлов в их рудах, как правило, очень невелико. Кроме того, значительные количества благородных металлов получают при очистке (рафинировании) «черновых» металлов – свинца, меди, никеля. В частности, свыше 80% добычи серебра получают в качестве одного из продуктов рафинирования свинца, выплавленного из сульфидных свинцовых и свинцово-цинковых руд. Такой свинец, так называемый веркблей, всегда содержит примесь серебра. Чтобы его выделить, расплавленный и нагретый докрасна веркблей перемешивают с цинком, который образует с серебром интерметаллические соединения, имеющие меньшую плотность, чем расплавленный свинец, и более высокую температуру затвердевания. Поэтому при охлаждении веркблея на его поверхность всплывает «серебристая пена» – затвердевший сплав цинка, серебра и свинца. Эту пену собирают и затем сильно нагревают в ретортах из смеси огнеупорной глины с графитом. После удаления цинка в виде паров в реторте остается сплав серебра и свинца. Его подвергают купелированию, состоящему в том, что на поверхность серебристого свинца, помещенного в печь с подом из пористого материала, направляют струю воздуха. Свинец при этом окисляется в оксид свинца PbO «свинцовый глет», который плавится, частично всасывается материалом пода, частично стекает в приемник. Вместе со свинцом окисляются и другие металлы; их оксиды удаляются с «глетом». Полученное сырое серебро очищают, лучше всего электролизом. Анодами служат пластины, от-

литые из сырого серебра, катодами – тонкие листы из чистого серебра, электролитом – раствор нитрата серебра. При пропускании тока аноды растворяются, образуя катионы Ag^+. Они разряжаются на катодах, где чистое серебро осаждается; примеси же (например, золото) накапливаются на дне ванны в виде илообразного осадка, называемого шламом (от нем. Schlamm – ил).

Электролизом можно также отделить серебро от свинца. В этом случае аноды отливаются из серебристого свинца, катоды делают из чистого листового свинца; электролитом служит гексафторокремниевая кислота $H_2[SiF_6]$. Чистый свинец осаждается на катодах, а серебро (вместе с золотом и платиновыми металлами) выпадает на дно в виде шлама.

Одним из важных источников для получения серебра (и золота) является шлам, образующийся при электролитическом рафинировании меди. При этом процессе анодами служат литые пластины из меди огневого рафинирования, катодами – тонкие листы из электролитической меди, элекролитом – раствор сульфата меди (II) с добавкой серной кислоты. Оседающий на дне ванны шлам высушивают и сплавляют под слоем смеси соды с селитрой. Полученный сплав «металл Доре» содержит 93–97% серебра, 2,0–2,5% золота, остальное – медь и примеси. Его очищают электролизом (см. выше). Золото (иногда платина и палладий) выпадает в виде шлама.

Руды золота содержат обычно очень немного этого металла (от 3 до 16 г на 1 т). Поэтому измельченную руду сперва подвергают обогащению. Из полученного концентрата извлекают золото очень слабым раствором цианида натрия (иногда кальция) при одновременном продувании воздухом. Золото (и серебро) переходит в раствор в виде комплексных цианидов $Na[Au(CN)_2]$ и $Na[Ag(CN)_2]$. Из этого раствора золото (и серебро) осаждают цинком, продукт реакции обрабатывают разбавленной соляной или серной кислотой для удаления цинка, остаток высушивают и сплавляют. Окончательную очистку золота производят электролизом в солянокислом растворе хлорида золота (III), подогретом до 60–70°С. В этих условиях золото осаждается на катодах из чистого листового золота, серебро выпадает в виде шлама. Платина переходит в электролит; ее удаляют в виде гексахлорплатината аммония, добавляя к электролиту хлорид аммония.

Разделение платиновых металлов и получение их в чистом виде (аффинаж) – очень сложная задача, требующая большой затраты труда, времени, дорогих реактивов, а также высокого мастерства. Самородную платину, платиновый «лом» и другой материал прежде всего обрабатывают «царской водкой» при слабом нагревании.

При этом полностью переходят в раствор платина и палладий в виде $H_2[PtCl_6]$ и $H_2[PdCl_4]$, медь, железо и никель – в виде хлоридов $CuCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$. Частично растворяются родий и иридий в виде $H_3[RhCl_6]$ и $H_2[IrCl_6]$. Нерастворимый в «царской водке» остаток состоит из соединения осмия с иридием, а также сопутствующих минералов (кварца SiO_2, хромистого железняка $FeCr_2O_4$, магнитного железняка Fe_3O_4 и др.).

Отфильтровав раствор, из него осаждают платину хлоридом аммония. Однако, чтобы осадок гекса-

хлорплатината аммония не содержал иридия, который образует также труднорастворимый гексахлориридит (IV) аммония $(NH_4)_2[IrCl_6]$, необходимо восстановить Ir (IV) до Ir (III). Это производят прибавлением, например, тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ (способ И. И. Черняева). Гексахлориридит (III) аммония $(NH_4)_3[IrCl_6]$ растворим в воде и хлоридом аммония не осаждается.

Осадок гексахлорплатината аммония отфильтровывают, промывают, высушивают и прокаливают. Полученную платиновую губку спрессовывают, а затем сплавляют в кислородо-водородном пламени или в электрической высокочастотной печи.

Из фильтра от гексахлорплатината аммония извлекают палладий, родий и иридий; из сплава иридия выделяют иридий, осмий и рутений. Необходимые для этого химические операции очень сложны.

В настоящее время главным источником получения платиновых металлов служат сульфидные медно-никелевые руды. В результате их сложной переработки выплавляют так называемые «черновые» металлы – загрязненные никель и медь. При их электролитическом рафинировании благородные металлы накапливаются в виде анодного шлама, который направляют на аффинаж.

Серебро и золото – очень пластичные, тягучие и сравнительно мягкие металлы. Из серебра можно вытянуть проволоку длиной 100 м, масса которой всего 0,045 г; масса золотой проволоки той же длины – 0,04 г. Серебро и золото можно проковать в тончайшие листки (до 0,4 мкм), просвечивающие синевато-зеленым или зеленым цветом. Для придания твердости серебро и золото сплавляют с медью. Из этого сплава изготовляют ювелирные и другие изделия. Содержание благородного металла в 1 кг его сплава, выраженное в граммах, называется его пробой.

В нашей стране установлены пробы: 375, 500, 583, 750, 958 для золота и 800, 785, 916 для серебра. В Англии, США, Швейцарии и некоторых других странах проба выражается в условных единицах – каратах. Проба чистого металла принята за 24 карата (проба 1000). Золото 18 каратов – то же самое, что золото 750-й пробы, и т. д. Золотая монета в России и во многих других странах чеканилась из золота 900-й пробы, серебряная из серебра 900-й и 500-й пробы. В настоящее время чеканка монеты из сплавов благородных металлов не производится. Однако благородные металлы, их сплавы и химические соединения получают все возрастающее применение в технике. Здесь можно только упомянуть главнейшие из них.

В течение нескольких столетий при изготовлении зеркал поверхность стекла покрывали амальгамой олова – сплавом ртути с оловом. Эта работа вследствие ядовитости ртутных паров была крайне вредной для здоровья. В 1856 г. знаменитый немецкий химик Ю. Либих нашел способ покрытия стекла тончайшим слоем серебра. Сущность способа состоит в восстановлении серебра из аммиачного раствора его солей глюкозой. На поверхности стекла оседает тонкий прочный налет серебра, заменяющий амальгаму. Этот быстрый, безвредный и недорогой способ окончательно вытеснил прежний только в начале XX в.

Серебро является наилучшим проводником электричества. Его удельное сопротивление при 20° рав-

но $0{,}016\,\frac{Ом \cdot мм^2}{м}$ (оно равно 0,017 для меди, 0,024 для золота и 0,028 для алюминия). Интересно, что во время второй мировой войны Государственное казначейство США выдало «Манхэттенскому проекту» 14 т серебра для использования как проводника в работах по созданию атомной бомбы. Вследствие хорошей электрической проводимости и стойкости против действия кислорода при высоких температурах серебро применяется как важный в электротехнике материал.

Благодаря стойкости серебра против едких щелочей, уксусной кислоты и других веществ из него изготовляют аппаратуру для химических заводов, а также лабораторную посуду. Оно служит катализатором в некоторых производствах (например, окисления спиртов в альдегиды). Сплавы на основе серебра применяют также для изготовления ювелирных изделий, зубных протезов, подшипников и др. Соли серебра используют в медицине и фотографии. Не так давно иодид серебра AgI в виде аэрозоля получил применение для искусственного вызывания дождя. Мельчайшие кристаллики иодида серебра, введенные в облако, служат центрами, на которых происходит конденсация водяного пара и слияние мельчайших капелек воды в крупные дождевые капли.

Золото применяют в виде сплавов, обычно с медью, в ювелирном и зубопротезном деле. Сплавы золота с платиной, очень стойкие против химических воздействий, используют для изготовления химической аппаратуры. Соединения золота применяют также в медицине и в фотографии.

Практические применения платиновых металлов обширны и разнообразны. Они используются в промышленности, приборостроении, зубоврачевании и ювелирном деле.

Стойкость против воздействия кислорода даже при высоких температурах, кислото- и жароупорность делают платину, родий, иридий ценными материалами для лабораторной и заводской химической аппаратуры. Тигли из родия, иридия применяют для работ со фтором и его соединениями или для работ при очень высокой температуре. Общая масса платиновых лодочек на одном из заводов, изготовляющих стеклянное волокно, составляет несколько сот килограммов. Из сплава 90% Pt + 10% Ir изготовлены международные эталоны метра и килограмма. В частях приборов, где требуется большая твердость и стойкость против износа, используют природный осмистый иридий. Очень светлый и не темнеющий со временем сплав 80% Pd + 20% Ag применяют для изготовления шкал астрономических и навигационных приборов.

По способности отражать свет родий лишь немного уступает серебру. Он не тускнеет со временем, поэтому зеркальные поверхности астрономических приборов предпочитают покрывать родием. Для измерения температур до 1600°C служат термопары из тонких проволок – из платины и из сплава 90% Pt + 10% Rh. Более высокие температуры (до 2000°C) можно измерять термопарой из иридия и сплава 60% Rh + 40% Ir.

Платиновые металлы, а также их сплавы катализируют многие химические реакции, например окисление SO_2 в SO_3. Однако в настоящее время эти катализаторы заменяют другими веществами, более дешевыми.

Один из сильнейших ядов, не имеющий запаха,– оксид углерода (II) CO – легко обнаружить, если внести в газовую смесь полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором хлорида палладия $PdCl_2$. Происходит реакция:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = CO_2 + 2HCl + Pd$$

Вследствие выделения мелкораздробленного палладия бумага чернеет.

Сплавы платины и палладия, которые не темнеют со временем и не имеют привкуса, применяют в стоматологии. На научные и промышленные цели идет около 90% всех платиновых металлов, остальное – на ювелирное производство.

Орден «Победа» и орден Суворова 1-й степени изготовляют из платины.

Я. М. Веприк, А. А. Макареня

СЕРЕБРО И ФОТОГРАФИЯ

Ежедневно миллионы метров фото- и кинопленки расходует человек на свои нужды, начиная с фотографирования и рентгенограмм и кончая регистрацией ядерных частиц в научных исследованиях микромира и космоса.

Можно без преувеличения сказать, что многие открытия современной науки и техники в той или иной мере связаны с применением фотографических или кинематографических методов исследования.

Немало людей, занимающихся фотографией в детстве, впоследствии применяют ее в своем повседневном труде: в научной экспедиции, лаборатории завода или института и т. д. Некоторые из них становятся квалифицированными фотографами-специалистами. Для многих фотографирование превращается в увлекательный вид отдыха, который приобщает их к прекрасному.

Несмотря на кажущуюся простоту фотографирования, мы еще сталкиваемся со многими, до сих пор необъяснимыми деталями этого процесса.

Получение фотографических изображений складывается из следующих основных этапов: 1) получение скрытого изображения (экспонирование); 2) получение видимого изображения (проявление); 3) закрепление полученного видимого изображения (фиксирование); 4) консервирование фотографического изображения в течение длительного времени.

Однако не будем забывать, что все эти этапы предполагают использование фото- и кинопленки, фотобумаги, т. е. готовых фотографических материалов.

Фотографическая съемка состоит в том, что объектив проецирует на фотопластинку или пленку оптическое изображение освещенного объекта в течение времени, необходимого для того, чтобы оказать на фоточувствительный слой желаемое действие. В основе фотографии лежит процесс фотохимического распада галогенидов серебра, проходящий в микрокристаллах фотографической эмульсии:

$$2AgBr \overset{h\nu}{=} 2Ag + Br_2$$

Это первая стадия фотографического процесса – экспонирование, в результате которого происходит образование центров скрытого изображения.

В основе фотографического проявления лежит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой ионы серебра (Ag^+) восстанавливаются проявляющим веществом (Red):

$$Ag^+ + Red \rightleftarrows Ag + Ox, \qquad (1)$$

где (Ag) – металлическое серебро, а (Ox) – первичный продукт окисления проявляющего вещества.

Усиление результатов действия лучистой энергии возможно лишь при условии избирательного проявления фотографического слоя: восстановление серебра на участках слоя, подвергнутых действию лучистой энергии, протекает с большей скоростью, чем на остальных (неэкспонированных) местах пленки. Избирательное действие проявителей на экспонированные фотографические слои связано со свойствами восстановителей.

Отсутствие избирательной способности у большинства восстановителей приводит к одинаковой скорости восстановления галогенида серебра на всех участках фотографического слоя, что, естественно, ведет к сплошному его почернению. Именно этим объясняется ограниченность числа восстановителей, применяемых в качестве проявляющих веществ.

Окислительно-восстановительный характер реакции (1) позволяет построить обратимый гальванический элемент. Определение его электродвижущей силы (э. д. с.) дает возможность получить количественную меру для различных условий проявления и тем самым предвидеть направление протекания таких реакций при изменении компонентов проявляющего раствора и условий (среды). Многие проявляющие вещества являются, как известно, слабыми кислотами, основаниями либо амфотерными электролитами. Поэтому управление реакцией (1) осуществляется не только с помощью изменения концентраций исходных или конечных продуктов, но и при изменении концентрации водородных или гидроксид-ионов:

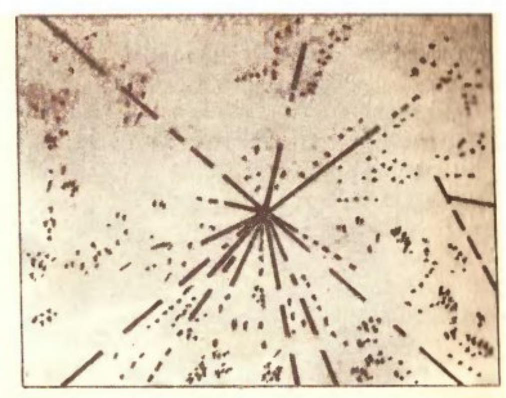


Рис. 35. Микрофотография следа «звезды» в эмульсии

Реакция окисления проявленного изображения (←)

$$AgBr + HRed \rightarrow Ag + Ox + HBr \qquad (2)$$

Реакция восстановления ионов серебра на центрах проявления (→)

В качестве примера осуществления процесса проявления в различных условиях приведем разработанный в нашей стране способ ограничения времени облучения фотоэмульсионных слоев (рис. 35) на космических кораблях.

На кораблях-спутниках время экспонирования определяется временем пребывания спутника на орбите. При длительном пребывании кораб-

ля-спутника на орбите число зарегистрированных в эмульсии следов частиц космических лучей оказывается очень большим. Это затрудняет выделение следов отдельных частиц. Поэтому возникла необходимость ограничить время экспонирования фотоэмульсионных слоев. Одним из возможных путей решения этой задачи была химическая обработка эмульсионных слоев на борту корабля-спутника. Сущность разработанного способа заключается в том, что фотоэмульсионные слои после заданного времени облучения и химического проявления до возвращения корабля-спутника на Землю находятся в так называемом стабилизирующем растворе.

Одним из компонентов этого раствора является бромид калия. Как видно из уравнения реакции (2), существенное повышение концентрации ионов брома приводит в этом случае к смещению равновесия реакции влево, т. е. к значительному замедлению процесса проявления.

Второй вариант созданного способа заключался в применении метода физического проявления. В светочувствительном слое остаются центры скрытого изображения, образованные действием космических лучей в течение заданного времени. Затем эмульсионные слои подвергаются фиксированию. При этом разрушается весь светочувствительный галогенид серебра эмульсионного слоя благодаря образующимся растворимым в воде комплексным соединениям серебра:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = \\ = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr \quad (3)$$

Таким образом, слой становится нечувствительным к действию космического излучения. В дальнейшем скрытые центры изображения проявляются при восстановлении ионов серебра, специально вводимых в проявляющий раствор.

Приведенный пример показывает возможности управления сложным физико-химическим процессом обработки фотографических слоев в связи с решением конкретных практических задач. Осветив кратко сущность и механизм фотографического процесса, мы можем оценить, какую роль играет серебро в фотографии. Она определяется сочетанием четырех характеристик:

1) способностью солей серебра к фотохимическому распаду;

2) каталитическим действием микроколичеств серебра, образовавшегося в процессе фотохимического распада и находящегося в свободном состоянии;

3) способностью ионов серебра к комплексообразованию;

4) достаточной коррозионной устойчивостью металлического серебра, которая обеспечивает сохранение образующихся в процессе экспонирования эмульсионного слоя «серебряных центров проявления».

В настоящее время остро встала важная проблема замены серебра другими фоточувствительными материалами из-за дефицита этого благородного металла и необходимости в быстром получении информации со светочувствительного слоя без его химической обработки. Однако «классическая» фотография далеко не исчерпала своих возможностей.

Можно быть уверенным, что дальнейшее изучение химии серебра поможет не только значительно совершенствовать методы «классической» фотографии, но и будет способствовать получению бессеребряных фотографических слоев и проведению бессеребряного проявления.

ДИАГОНАЛЬНЫЙ ДВОЙНИК АЛЮМИНИЯ

Мы расскажем здесь об элементе, чья химия поразительно напоминает химию алюминия, с которым этот элемент стоит на одной диагонали в периодической системе Д. И. Менделеева. Речь пойдет о бериллии.

Бериллий относится к числу довольно распространенных элементов: на его долю приходится около 0,003% массы земной коры. Бóльшая часть Be находится в виде примесей в различных минералах, главным образом в алюмосиликатных породах. Известно 42 минерала бериллия. Промышленное значение имеют такие минералы, как берилл ($Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$) – основное сырье, а также бертрандит ($Be_4[Si_2O_7](OH)_2$), фенакит ($Be[SiO_4]$), хризоберилл (Al_2BeO_4) и др.

Прозрачные бериллы окрашены примесными ионами в разнообразные цвета и являются драгоценными камнями. К их числу относят темно-зеленые изумруды (примесь – ионы хрома), голубовато-зеленые аквамарины, ярко-желтый гелиодор (оба минерала содержат примесные ионы железа), александрит, окраска которого зависит от спектрального состава падающего света: при дневном освещении он зеленый, а в лучах лампы накаливания – красный (что обусловлено примесными ионами хрома в хризоберилле) и др.

Бериллий был открыт в 1798 г. французским химиком Л. Вокленом (1763–1829), впервые указавшим на наличие в бериллах новой «земли» (т. е. нового оксида). За ее сладковатый привкус ученый предложил назвать «землю» глюциной (от греч. γλυκοσ – сладкий, сравните с глюкозой), а сам элемент глюцинием. Это название и соответствующий символ (Gl) одно время были очень распространены, особенно во французской литературе по химии. Однако в настоящее время принято название «бериллий», предложенное М. Клапротом.

Металлический бериллий впервые был выделен в 1828 г. Ф. Велером в Германии и Е. Бюсси во Франции, независимо друг от друга, а в 1898 г. француз П. Лебо получил относительно чистый металл электролизом фторбериллатов калия и натрия ($K_2[BeF_4]$ и $Na_2[BeF_4]$).

Сходство ряда соединений Be и Al (например, их оксиды и гидроксиды амфотерны и практически нерастворимы в воде) часто приводило к путанице. Так, оксид Be до начала 1870 г. принимали за глинозем (Al_2O_3), приписывали ему формулу Be_2O_3. Соответственно относительная атомная масса бериллия получалась завышенной в полтора раза (13,5). В 1842 г. русский горный инженер И. В. Авдеев показал неправильность этой точки зрения, предложив для оксида «магнезиальную» формулу (BeO), откуда следовало, что относительную атомную массу Be надо уменьшить. Однако до 1870 г. с выводами Авдеева практически никто, кроме Г. И. Гесса, не соглашался.

В 1869 г. Д. И. Менделеев в ходе работы над статьей «Опыт системы элементов» показал, что естественным местом Be в его системе будет место между литием (относительная атомная масса 7) и бором (относительная атомная масса 11) и в одном столбце с магнием и щелочноземельными элементами. Из этого следовало, что необходимо изме-

нить относительную атомную массу Be с 13,5 (или 14) на 9,4 (современное значение 9,013).

Бериллий представляет собой серовато-белый легкий (плотность 1,8477 г/см^3) металл. Он обладает в 12 раз меньшей электрической проводимостью, чем медь. Плавится при высокой температуре (1285°С), довольно пластичен в высокочистом состоянии, но примеси заметно повышают его хрупкость. При низкой температуре (~ −262°С) бериллий становится сверхпроводником. Детали из бериллия сохраняют механическую прочность при температурах до 800°С.

Рассказ о химических свойствах бериллия и его соединений мы начнем с рассмотрения электронного строения атома этого элемента. В основном (невозбужденном) состоянии он имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2$.

Таким образом, неспаренных электронов в обычном состоянии атома бериллия нет, и потому он, казалось бы, должен быть нульвалентным. Однако в действительности бериллий, как и его аналоги Mg, Ca, Sr, Ba и Ra, проявляет степень окисления +2 и способен образовывать две или четыре химические связи с другими атомами. Поэтому предполагаем, что образование двух ковалентных связей в соединениях типа $BeH_{2\,газ}$, $BeCl_{2\,газ}$ и т. д. происходит вследствие промотирования (возбуждения) атома бериллия из основного состояния $1s^2 2s^2$ в валентное: $1s^2 2s^1 2p^1$, на что необходимо затратить около 263 кДж/моль. В результате у атома бериллия появятся два неспаренных электрона, а отсюда – возможность образовывать две химические связи.

При этом обе связи Be—X (X=H, Cl и т. д.) совершенно одинаковы по своим свойствам (энергии, длине, полярности), и угол между ними составляет около 180°. Это кажется странным, так как одна связь должна образовываться с участием 2*s*-, а другая – 2*p*-орбиталей атома бериллия. Значит, мало учесть возбуждение атома бериллия в валентное состояние, необходимо еще объяснить, почему молекулы типа BeX_2 линейны и почему химические связи в них эквивалентны. Для этого надо принять во внимание гибридизацию валентных (т. е. 2*s*- и 2*p*-) орбиталей атома бериллия.

Если рассуждать не очень строго, то суть концепции *гибридизации* состоит в том, что в атоме, находящемся в молекуле, форма электронных облаков изменяется под влиянием поля ядер и электронов других атомов. При этом из *n* различных исходных (или, как говорят, «чистых») орбиталей изолированного атома, скажем, из одной 2*s*- и одной 2*p*-орбитали атома бериллия, образуются *n* новых орбиталей, которым отвечают электронные облака, одинаковые по форме, но направленные в разные стороны в соответствии с геометрией молекулы. Эти новые атомные орбитали (облака) называют *гибридными* (рис. 36). Две гибридные орбитали атома бериллия называют *sp*-гибридными, чтобы указать, что они образованы из одной *s*- и одной *p*-орбитали.

Однако образованием двух химических связей валентные возможности атома бериллия не исчерпываются, он может образовывать еще две связи за счет донорно-акцепторного взаимодействия, т. е. принимая на свободные 2*p*-орбитали неподеленные электронные пары от частиц – доноров электронов. Таким путем образуются, например, тетраэдрические анионы типа $[BeF_4]^{2-}$:

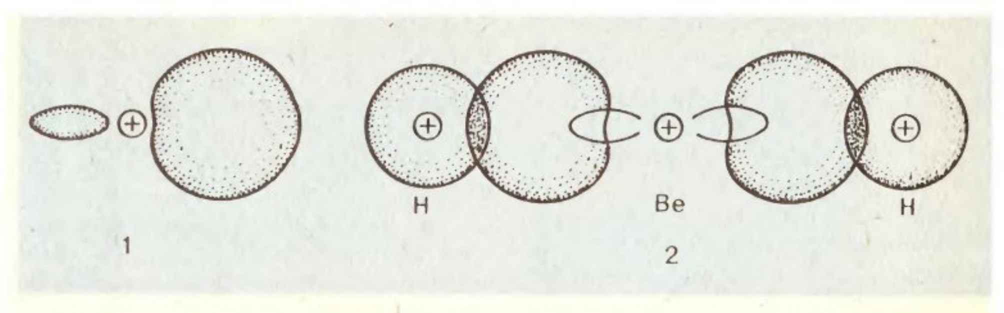


Рис. 36. Форма гибридной орбитали (*1*) и пространственная ориентация двух *sp*-гибридных орбиталей атома Be в молекуле BeH_2 (*2*)

$$\underset{\text{донор электронов}}{2KF} + \underset{\text{акцептор электронов}}{BeF_2} \rightarrow K_2[BeF_4]$$

В этом случае атом бериллия образует четыре химические связи и находится в состоянии sp^3-гибридизации, т. е. для правильного описания структуры таких соединений надо «смешать» (гибридизировать) одну 2*s*- и три 2*p*-орбитали бериллия. Аналогичная ситуация имеет место и в тетраэдрическом гидратированном ионе Be^{2+}: $[Be(OH_2)_4]^{2+}$, а также в полимерных соединениях $BeX_{2(тв)}$ (X=Cl, CH_3 и т. д.).

Другая особенность химии бериллия связана с амфотерностью его оксида (II) BeO и гидроксида $Be(OH)_2$. Ион Be^{2+} обладает устойчивой электронной конфигурацией инертного газа гелия – $1s^2$ и при сравнительно большом заряде характеризуется малым радиусом ($\approx 0{,}39 \cdot 10^{-10}$ м). Поэтому он создает вокруг себя сильное электрическое поле, напряженность которого порядка сотен миллионов вольт на 1 см. Таким образом, ион Be^{2+} оказывает сильное поляризующее действие на окружающие его частицы (атомы, молекулы, ионы), и в частности на кислородный атом молекулы воды, что приводит к образованию прочных связей Be—O, так как неподеленные электронные пары кислорода смещаются к иону Be^{2+}.

Ясно, что, чем больше поляризующее действие катиона, а оно у Be^{2+} достаточно велико, тем больше деформируется электронное облако молекулы воды, смещаясь к катиону, что в конце концов может привести к разрыву связей O—H в молекулах воды и высвобождению катионов водорода, разумеется, в гидратированном виде.

Если поляризующее действие иона очень велико, то от молекулы воды могут оторваться оба катиона водорода и тогда останется ион состава $[ЭO_n]^{m\pm}$. Именно поэтому в водном растворе не могут существовать высокозарядные катионы малого радиуса типа N^{3+}_{aq}, N^{5+}_{aq}, а существуют анионы NO_2^{1-}, NO_3^{1-}. В то же время увеличение радиуса иона и уменьшение заряда снижают его поляризующее действие, в силу чего в воде могут существовать катионы Be^{2+}_{aq}.

Процесс разрушения молекул гидратационной воды схематически можно изобразить так:

$$[Be(OH_2)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Be(OH_2)_3(OH)]^{1+} + H_3O^+$$

$$[Be(OH_2)_3(OH)]^{1+} + H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Be(OH_2)_2(OH)_2] + H_3O^+$$

$$[Be(OH_2)_2(OH)_2] + H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Be(OH_2)(OH)_3]^{1-} + H_3O^+$$

$$[Be(OH_2)(OH)_3]^{1-} + H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Be(OH)_4]^{2-} + H_3O^+$$

Как следует из учения о химическом равновесии, увеличение кислотности раствора, т. е. добавление катионов H_3O^+, будет смещать равновесие приведенных реакций влево и в кислом растворе будут преобладать гидратированные катионы $[Be(OH_2)_4]^{2+}$. При подщелачивании же раствора равновесие, наоборот, сместится вправо, так как гидроксоанионы OH^- (aq) будут связывать катионы гидроксония и «уводить» их тем самым из сферы реакции. Следующие химические реакции показывают амфотерность оксида бериллия:

1) $BeO + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2O$

$BeO + 2H^+ \rightarrow Be^{2+} + H_2O$

Или с учетом гидратации ионов:

$$BeO + 2H_3O^+ + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow [Be(OH_2)_4]^{2+}$$

2) $BeO + 2NaOH + H_2O \rightarrow$

$\rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$

$BeO + 2OH^-_{aq} + H_2O \rightarrow$

$\rightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$,

т. е. в кислой среде устойчивы катионные аквакомплексы, а в щелочной – анионные гидроксокомплексы. Таким образом, вследствие амфотерности гидроксид бериллия образует два ряда солей: соли, в которых бериллий выступает как катион, например $BeCl_2$, и соли, в которых этот элемент входит в состав аниона, например $Na_2[Be(OH)_4]$.

Соли первого ряда образуются при растворении в кислотах оксида или гидроксида бериллия, а также при действии кислот на металлический бериллий. При этом соляная и разбавленная серная кислоты легко растворяют бериллий:

$$Be + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Be + \underset{\text{разб.}}{H_2SO_4} \rightarrow BeSO_4 + H_2\uparrow$$

С водой бериллий не взаимодействует, хотя его стандартный электродный потенциал равен −1,85 В. Это связано с наличием прочной оксидной пленки на поверхности бериллия. Как видим, и в этом он похож на алюминий.

Азотная кислота действует очень медленно, пассивируя поверхность металла. Концентрированная серная кислота восстанавливается бериллием до оксида серы (IV).

Соли второго ряда – бериллаты – образуются при действии концентрированного раствора щелочи на оксид, гидроксид или металлический Be:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\substack{\text{тетрагидроксобериллат} \\ \text{натрия}}}{Na_2[Be(OH)_4]} + H_2$$

При повышенной температуре такая же реакция проходит при действии разбавленной щелочи.

Зная особенности гидратации иона Be^{2+}, нетрудно сделать выводы о характере гидролиза солей бериллия. В самом деле, если такая соль образована анионом, слабо взаимодействующим с водородными атомами молекул воды, то изменение будет претерпевать только вода, входящая в гидратную оболочку иона Be^{2+}. Но чем больше отрицательный заряд и чем меньше размер аниона, тем более сильным донором электронов он будет и тем легче ему оторвать протон от молекулы воды. Ясно, что однозарядные ионы Cl^-,

Br^-, NO_3^-, ClO_4^-, а также SO_4^{2-} и другие анионы так называемых сильных кислот будут слабыми донорами электронов и потому гидролиз, скажем, $BeCl_2$ сведется к разрушению молекул гидратационной воды иона Be^{2+}. Первую стадию этого процесса можно записать следующим образом: $[Be(OH_2)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(OH_2)_3(OH)]^{1+} + H_3O^+$. Причем гидролиз хлорида бериллия идет настолько сильно, что даже безводная соль дымит на воздухе, а при выпаривании ее водного раствора образуется белое малорастворимое соединение состава $BeO \times BeCl_2$ (так как $Be(OH)_2$ легко обезвоживается).

Таким образом, и гидролиз солей, и амфотерность оксидов и гидроксидов (как видно на примере бериллия) оказываются явлениями, близкими по своей природе. При этом гидролиз в современной химии рассматривается не как обменная реакция, а как процесс, связанный с разрушением гидратационной воды катиона и (или) аниона.

В заключение несколько слов о применении бериллия. Главные области, где используется этот металл или его соединения,– это металлургия и атомная техника.

В атомной технике бериллий приобрел большое значение как источник нейтронов, т.е. его ядро легко разрушается под действием α-лучей:

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

Кроме того, оксид бериллия и его карбид (Be_2C) используют в атомных реакторах в качестве замедлителя и отражателя нейтронов.

Соединения бериллия с ниобием, танталом, цирконием и другими тугоплавкими металлами применяют в качестве конструкционных материалов – они обладают высокой жаропрочностью и устойчивостью к коррозии. Оксид бериллия – высококачественный огнеупорный материал.

Широко применяют бериллий для изготовления сплавов. Так, алюминиево-магниевые сплавы с добавкой бериллия используют в самолето- и ракетостроении. Сплавы бериллия с медью (бериллиевые бронзы) обладают высокой твердостью, прочностью, стойкостью против коррозии, а «бериллизация» сталей увеличивает жаростойкость и антикоррозионные свойства.

И.С. Дмитриев

МЕТАЛЛ ИЗ «СТЕКОЛЬНОГО МЫЛА»

С древних времен была известна и применялась для окраски стекла и керамики в фиолетовый цвет и устранения мутности желтых и зеленых стекол черная руда – пиролюзит. Она называлась также за свои свойства «черной магнезией» (в отличие от «белой магнезии», MgO) и «стекольным мылом». В 1774 г. шведский химик Й. Ган получил из присланного ему К. Шееле образца очищенного пиролюзита королек металла, прокаливая смесь порошка пиролюзита с маслом и углем. Чистый металл был получен в начале XIX в. Первоначально ему дали латинское имя «манганезиум» (от старинного названия древнего города

Манганезия в Малой Азии). Затем, чтобы избежать путаницы с магнием (магнезиумом), открытым в 1808 г., название изменили на «манганум», которое в русской химической литературе видоизменилось в «марганец».

Марганец относится к числу весьма распространенных элементов, его массовая доля в земной коре 0,63%. В свободном состоянии марганец в природе не встречается. Наиболее важными его рудами являются пиролюзит ($MnO_2 \cdot H_2O$) и гаусманит (Mn_3O_4).

Основной потребитель марганца – черная металлургия, где для выплавки 1 т стали требуется 8–9 кг этого металла, который используют в качестве раскислителя (о чем подробно рассказано в школьном учебнике химии). Большое количество марганца применяется для приготовления твердых и прочных сплавов, главным образом с железом. Чистый марганец находит ограниченное применение (например, при изготовлении сплавов для производства точных сопротивлений). Поэтому основную массу металла получают в электрических печах из смеси марганцевых и железных руд в виде сплава – ферромарганца, содержащего не менее 70% Mn.

Марганец играет важную биологическую роль. Так, например, известно, что фотосинтез в зеленых листьях шпината невозможен в отсутствие соединений Mn (II). При участии марганецсодержащих веществ в живых организмах происходит синтез аскорбиновой кислоты (витамина С).

На примере химии марганца можно показать практически все характерные особенности переходных элементов, образующих дополнительные подгруппы периодической

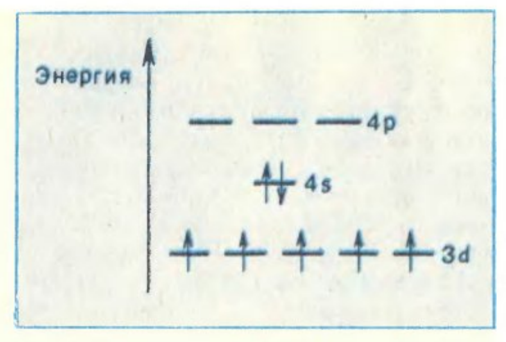


Рис. 37. Валентные орбитали атома Mn в основном состоянии

системы. Эти элементы называют также *d*-, или, точнее, $(n-1)d$-элементами, поскольку в их атомах заполняются атомные орбитали (АО) не внешнего, как у *ns*- и *np*-элементов, а «предвнешнего» $(n-1)$-го слоя. Так, электронная конфигурация атома Mn в основном состоянии такова:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$$

Две последние орбитали валентные, т.е. Mn – это 3*d*-элемент (рис. 37). При этом если в атомах непереходных элементов энергии вакантных (т.е. не заселенных электронами) *nd*-АО сильно отличаются от энергий, занятых *ns*- и *np*-орбиталями, и потому образование связей с участием *nd*-АО затруднено, то у переходных элементов энергии вакантных *np*-АО (скажем, 4*p*-АО марганца) близки энергиям, заселенным электронами *ns*- и $(n-1)d$-АО (4*s*- и 3*d*-АО Mn). В итоге в образовании химических связей могут участвовать АО всех трех типов: *ns*, $(n-1)d$ и *np*. Особенности электронного строения атомов переходных элементов определяют ряд их общих свойств.

1. Все простые вещества, отвеча-

ющие переходным элементам,– типичные металлы. Так, марганец – серебристо-белый металл, для которого известны четыре аллотропные модификации с различными кристаллическими решетками: устойчивый при обычных температурах α-Mn (плотность 7,4 г/см^3) и три высокотемпературные, более мягкие и пластичные формы (β-, γ- и δ-Mn). Как и многие другие переходные металлы, Mn обладает высокой температурой плавления (для α-Mn она равна 1245°C), хорошей электрической проводимостью, способностью образовывать сплавы.

2. Для марганца и других *d*-элементов характерны разные степени окисления – от нулевой в $Mn_2(CO)_{10}$ (и даже –1 в $HMn(CO)_5$) до +7 в $KMnO_4$ и Mn_2O_7.

3. Соединения переходных элементов, как правило, обладают разнообразной окраской. Например, карбонил $Mn_2(CO)_{10}$ желтый, гидратированные ионы $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ дают бледно-розовую окраску, манганат-ион MnO_4^{2-} зеленый, а перманганат-ион MnO_4^{1-} красно-фиолетовый.

4. Многие соединения $(n-1)d$-элементов обладают магнитными свойствами, примером чему могут служить парамагнитные соединения Mn (II).

5. Устойчивость соединений в высших степенях окисления при движении сверху вниз по дополнительной подгруппе увеличивается, а низших уменьшается. Так, например, анион MnO_4^{1-} – сильный окислитель, тогда как окислительные свойства ионов TcO_4^{1-} и ReO_4^{1-} выражены значительно слабее (ReO_4^{1-} восстанавливается лишь очень сильными восстановителями, например водородом). Кроме того, перманганат калия уже при умеренном нагревании разлагается:

$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^{\circ}} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow,$$

а оксид Mn_2O_7 разлагается со взрывом:

$$2Mn_2O_7 \rightarrow 2Mn_2O_3 + 4O_2\uparrow$$

(при спокойном разложении образуется MnO_2), в то время как $KReO_4$ (перренат калия) кипит при 1370°C без разложения, а Re_4O_7 – устойчивый оксид.

Вместе с тем для технеция и рения не характерны соединения в степени окисления +2, тогда как MnO устойчив и восстанавливается до металла с трудом.

6. По мере возрастания степени окисления переходного элемента кислотный характер его оксидов и гидроксидов, а также их окислительная способность возрастают:

Увеличение основного характера и восстановительной способности ←

MnO Mn_2O_3 MnO_2 (Mn_2O_5) Mn_2O_7

→ Увеличение кислотного характера и окислительной способности

Теперь более детально остановимся на химических свойствах самого марганца и некоторых из его наиболее распространенных соединений.

В электрохимическом ряду напряжений марганец стоит до водорода – между Al и Zn, и его стандартный электродный потенциал E° ($Mn_{кр}/Mn^{2+}_{aq}$) равен –1,18 В. Поэтому он должен вытеснять водород из воды и кислот (не окислителей). Но (читателю уже хорошо знакомо это «но» по химии алюминия и многих других металлов) оксидная пленка препятствует реакции марганца с во-

дой, которая лучше всего идет с порошкообразным марганцем при нагревании:

$$\underset{\text{порошок}}{Mn} + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$$

и аналогично с разбавленными кислотами (HCl, H_2SO_4):

$$\underset{\text{порошок}}{Mn} + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Mn + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2\uparrow$$

Или если учесть гидратацию катионов:

$$Mn + 2H_3O^+ + 4H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow [Mn(OH_2)_6]^{2+} + H_2\uparrow$$

Порошок Mn – сильный восстановитель, он способен, к примеру, отнимать кислород от молекул оксида углерода (II) и оксида углерода (IV):

$$\underset{\text{порошок}}{Mn} + CO \rightarrow MnO + C$$

$$\underset{\text{порошок}}{2Mn} + CO_2 \rightarrow 2MnO + C$$

Марганец образует плеяду оксидов: MnO, Mn_3O_4, Mn_5O_8, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_2O_7, из которых наиболее устойчивым является MnO_2. Поэтому он часто оказывается продуктом окисления или восстановления других соединений марганца. Некоторые из перечисленных оксидов правильнее было бы рассматривать как соли; к примеру, Mn_3O_4 имеет структуру $\overset{II}{Mn}\overset{III}{Mn_2}O_4$, а Mn_5O_8 – структуру $\overset{II}{Mn_2}\overset{IV}{Mn_3}O_8$.

Есть основания предполагать форму $MnMnO_3$ для Mn_2O_3 (по крайней мере, как одну из возможных форм этого соединения).

Низший оксид MnO представляет собой серо-зеленый порошок, практически нерастворимый в воде, но растворяющийся в кислотах с образованием солей Mn (II):

$$MnO + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O$$
$$MnO + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$$

или с учетом гидратации ионов:

$$MnO + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow [Mn(OH_2)_6]^{2+}$$

Так как ион Mn^{2+} имеет достаточно большой радиус ($9{,}1 \cdot 10^{-10}$ м), то его взаимодействие с водой сравнительно невелико. Кроме того, Mn^{2+} обладает устойчивой, наполовину заполненной $3d^5$-валентной оболочкой, а переход неподеленной электронной пары кислорода молекул воды на более высоколежащую $4s$-АО Mn^{2+} энергетически невыгоден. Поэтому отщепление катиона водорода от молекул гидратационной воды происходит только при наличии избытка гидроксоанионов:

$$MnCl_2 + 6KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow K_4[Mn(OH)_6] + 2KCl$$

или в ионной форме (с учетом гидратации ионов):

$$[Mn(OH_2)_6]^{2+} + 6OH^-_{aq} \rightarrow$$
$$\rightarrow [Mn(OH)_6]^{4-} + 6H_2O$$

При этом образующиеся гексогидроксоманганат (II)-ионы неустойчивы.

В силу указанных причин амфотерность MnO и $Mn(OH)_2$ проявляется очень слабо, в основном у оксида и гидроксида преобладают основные свойства, и лишь в сильнощелочных растворах при достаточно длительном и сильном нагревании идет реакция типа

$$Mn(OH)_2 + 4KOH \rightarrow K_4[Mn(OH)_6]$$

Соединения Mn(II) стабильны только в кислой среде. Более того, в кислых водных растворах ионы $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ являются наиболее устойчивой формой существования марганца. Поэтому, например, взаимодействие MnO_2 с соляной кислотой приводит к образованию не $MnCl_4$, а $MnCl_2$:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Только очень сильные окислители типа PbO_2 взаимодействуют в кислой среде с солями Mn (II):

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 +$$
$$+ 2PbSO_4 + 2H_2O$$

В щелочной же среде соли Mn (II) постепенно окисляются уже кислородом воздуха:

$$2MnCl_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2H_2MnO_3 + 4KCl$$

Из соединений Mn (IV) отметим здесь оксид MnO_2. Амфотерность этого соединения проявляется более отчетливо, чем у MnO. Это следует, например, из существования двух рядов солей: 1) MnX_4 (X – галоген), $Mn(SO_4)_2$ и др.; 2) солей типа $K_2Mn_nO_{2n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 5, 7$) с полимерным анионом.

В отличие от соединений Mn (II) MnO_2 неустойчив в кислой среде в присутствии восстановителей (примеры реакций см. далее). В качестве окислителя оксид Mn (IV) находит широкое применение, например при изготовлении гальванических элементов, а также в производстве спичек. Кроме того, MnO_2 – хороший катализатор процесса превращения оксида углерода (II) в оксид углерода (IV):

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2,$$

что позволяет использовать его в противогазах для защиты от угарного газа. При добавлении MnO_2 к олифе ускоряется высыхание приготовленных на ее основе масляных красок. При нагревании до 500 °С MnO_2 отщепляет кислород, переходя в Mn_2O_3. Это свойство используют в стекольной промышленности для получения прозрачного стекла. Выделяющийся кислород окисляет соединения серы и железа, которые придают стеклу темную окраску.

Соединения, в которых степень окисления марганца равна +6, крайне немногочисленны. Наиболее известны манганаты щелочных металлов, в частности манганат калия K_2MnO_4 (более точное современное название – тетраоксоманганат калия). Анион MnO_4^{2-} придает водным растворам темно-зеленую окраску. Этот анион устойчив только при большом избытке щелочи, тогда как в кислых, нейтральных, а при нагревании даже в слабощелочных средах легко проходит реакция диспропорционирования:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 +$$
$$+ 2KMnO_4 + 4KOH$$

В зависимости от партнера по реакции ион MnO_4^{2-} может быть как окислителем, так и восстановителем, но его окислительные свойства выражены сильнее. При этом в зависимости от кислотности среды MnO_4^{2-} будет по-разному реагировать с одним и тем же восстановителем:

щелочная среда $$K_2SO_3 + K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow K_2SO_4 + 2KOH + MnO_2\downarrow,$$

кислая среда $$2K_2SO_3 + K_2MnO_4 +$$
$$+ 2H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 +$$
$$+ 3K_2SO_4 + 2H_2O$$

Но в присутствии сильного окислителя, например Cl_2, ион MnO_4^{2-} окисляется до перманганат-иона MnO_4^{1-}:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KCl + 2KMnO_4$$

При нагревании манганат калия разлагается с выделением кислорода:

$$2K_2MnO_4 \xrightarrow{500^{\circ}C} 2K_2MnO_3 + O_2\uparrow$$

Наиболее известным соединением Mn (VII) является перманганат калия $KMnO_4$. Ион MnO_4^{1-} обладает ярко выраженными окислительными свойствами. В зависимости от партнера-восстановителя и кислотности раствора тетраоксоманганат (VII)-ион восстанавливается по-разному.

В сильнокислой среде (при pH = = 0) MnO_4^{1-} может восстанавливаться до MnO_4^{2-}, Mn^{2+} и MnO_2, причем образование последнего соединения энергетически наиболее выгодно. Но, как уже было сказано, в кислой среде в присутствии восстановителя оксид Mn (IV) неустойчив и восстанавливается до Mn^{2+}:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + K_2SO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Поэтому при избытке восстановителя (!) в кислой среде ион MnO_4^{1-} восстанавливается не до MnO_2, а до Mn^{2+}:

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Однако при избытке перманганата в слабокислом или в нейтральном растворе ионы Mn^{2+} окисляются до MnO_2:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{реакция}}$$
$$\rightarrow 5MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

конпропорционирования

В щелочном растворе MnO_4^{1-} может восстанавливаться как до MnO_4^{2-}, так и до MnO_2. Энергетически оба процесса практически равновозможны, но образование твердого осадка MnO_2 затруднено кинетически, а манганат-ион (MnO_4^{2-}), как было отмечено, устойчив лишь в сильнощелочной среде. Поэтому при сильном подщелачивании идет реакция

$$K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow K_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$$

При уменьшении pH до значений 7–9 перманганат восстанавливается до MnO_2:

$$3K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3K_2SO_4 + 2MnO_4 + 2KOH$$

Кроме того, и в кислой, и в щелочной среде ион MnO_4^{1-} неустойчив:

кислая среда
$$4KMnO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4MnO_2\downarrow + 2K_2SO_4 +$$
$$+ 2H_2O + 3O_2\uparrow$$

(вследствие этой реакции при длительном стоянии раствора перманганата на стенках сосуда появляется бурый налет очень мелкодисперсного осадка оксида марганца (IV):

щелочная среда
$$4KMnO_4 + 4KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$$

(скорость образования MnO_2 в этом случае очень мала).

Перманганат калия, называемый в быту марганцовкой, нашел широкое применение. Его щелочным раствором удобно пользоваться для очистки лабораторной посуды от жиров и других органических веществ. Разбавленные (~0,1%) растворы $KMnO_4$ применяют в меди-

цине как антисептическое (обеззараживающее) средство и при ожогах.

Из сказанного ясно, сколь непроста химия марганца, и с каждым годом она все усложняется, что ставит новые задачи как перед теорией, так и перед экспериментом.

А. Л. Бескин, М. Д. Салоп

ВЕЛИКОЛЕПНАЯ ТРОЙКА

Главный конструкционный металл современности, вне всякого сомнения, железо. Оно дешево, прочно и в сочетании с разнообразными легирующими компонентами способно, представая то в виде стали, то в виде чугуна, решать всевозможные задачи, которые ставит перед конструкторами современная техника.

В последние десятилетия в качестве конструкционного материала все чаще используют алюминий – его ценят за легкость и коррозионную стойкость. Недаром основные сферы его применения – авиация и строительство.

Но есть задачи уникальные, единичные – когда конструкция, которую мы хотим изготовить, призвана справиться с особо ответственной, дорогостоящей работой, выстоять в необычных, крайне тяжелых условиях.

В такой ситуации, как правило, вспоминают об одном из славной тройки металлов: титан, вольфрам, молибден.

Подобный богам

С детства все знают древнегреческие мифы о титанах – бессмертных гигантах, боровшихся с могущественными олимпийскими богами. В честь древних обитателей Земли немецкий химик Мартин Генрих Клапрот в 1795 г. назвал новый металл. Знаменитый химик еще плохо представлял свойства нового элемента и не подозревал, насколько удачное название он дал ему. Стойкий к большинству агрессивных сред, выдерживающий холод и высокие температуры, прочный и легкий титан лишь в XX в. оправдал свое легендарное название. Среди металлов он занимает особое место. Ученые называют его металлом будущего, металлом космического века. В конструкциях современных самолетов и вертолетов, ракет, космических кораблей и сверхмощных двигателей, подводных лодок и быстроходных судов – вот где широко применяют сейчас титан. А кроме того, титан незаменим в химическом машиностроении, в электронике, радиотехнике, медицине, металлургии и других областях.

Со времени открытия титана прошло, можно сказать, ровно 200 лет. История титана связана не только с немецким химиком Клапротом, но и с англичанином Мак-Грегором. Для Уильяма Мак-Грегора химия не была профессией, однако в свободное время он с азартом занимался изучением свойств попадавшихся ему минералов. Исследуя необычный песок черного цвета, Мак-Грегору удалось выделить соединение неизвестного науке металла. По совету друзей-химиков в 1791 г. он опубликовал статью об этом.

Сообщения об открытиях новых элементов встречались в научной литературе конца XVIII – начала XIX в. достаточно часто. Каждый химик того времени стремился за свою жизнь сделать хотя бы одно такое открытие. Мартин Генрих Клапрот (1743–1817) вошел в историю науки за открытие сразу четырех новых металлов. Кроме того, три других металла были впервые детально исследованы им. Завидная удача объяснялась надежностью химических анализов Клапрота. Многие приемы и методы количественных химических анализов, применяемые до сих пор, были впервые использованы Клапротом.

В 1795 г. Клапрот исследовал красные пески, привезенные из Венгрии, и обнаружил в них оксид неизвестного металла, названного им титаном. Клапрот был знаком со статьей Мак-Грегора и поэтому считал необходимым изучить черный песок английского Корнуэлла. Через два года он доказал, что Мак-Грегор нашел в черных корнуэлльских песках соединения оксидов того же титана. Так у титана оказалось два первооткрывателя.

Со времени открытия титана многие исследователи пытались получить его в чистом виде из его минералов. Но лишь в 1825 г. Й. Берцелиусу удается выделить металлический титан при восстановлении натрием фтортитаната калия K_2TiF_6. Однако этот металл был все же чрезвычайно загрязнен примесями.

Химики XIX в. считали титан чрезвычайно редким и поэтому абсолютно непригодным для использования металлом. Таким его называет и Д. И. Менделеев в последнем прижизненном издании «Основ химии» (1906).

Как находят титан

В первой половине нашего столетия научные поиски в геологии и геохимии показали, что титан не такой уж редкий металл. Были открыты многие минералы, в которых содержался титан, а запасы этих минералов исчислялись сотнями тысяч тонн. Примечательно, что сейчас ученые ставят титан на девятое место по распространенности в земной коре (после O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K). Массовая доля титана в земной коре составляет 0,6%; если посчитать суммарное содержание марганца, хрома, цинка, меди, ванадия, циркония, вольфрама, кобальта и молибдена, то оно будет в 3 раза меньше, чем содержание титана. Крупные месторождения титановых руд имеются в нашей стране, США, Норвегии, на юге Африки. Очень удобны для добычи открытые россыпи песков в Австралии, Индии, Бразилии. Содержание оксида титана TiO_2 в рудах составляет от 0,5 до 35%.

Титан содержится и в органической природе: в зернах, плодах, стеблях растений, в тканях животных, даже в молоке и в куриных яйцах. Только, конечно, там его количество исчисляется миллиграммами. Так, в человеческом организме около 20 мг титана; причем врачами установлено, что титан абсолютно безвреден для людей. Вот каким распространенным оказался редкий титан!

Широкая распространенность металла, естественно, породила интерес к изучению его свойств. Было установлено, что этот светло-серый металл обладает поистине уникальным сочетанием свойств. Титан (плотность 4,6 г/см^3) почти вдвое легче железа и всего лишь в полтора раза тяжелее алюминия. За это свой-

ство титан относят, так же как и алюминий, к легким металлам. Небольшая плотность металла, как правило, связана с невысокой прочностью. Например, алюминий в 3 раза легче стали и в несколько раз менее прочен. А титан, имея небольшую плотность, превосходит в полтора раза сталь по прочности, да к тому же и плавится при более высокой температуре (1670°C)! Поэтому ученые образно говорят про титан: «Прочный, как сталь, и легкий, как алюминий».

Титан имеет атомный номер 22. Он находится в IV группе элементов периодической системы; в его подгруппу входят также гафний и цирконий. Установлено, что относительная атомная масса титана 47,9. Наряду с основным изотопом 48 имеются еще четыре изотопа (46, 47, 49 и 50). Поскольку титан в IV группе, то наиболее распространенная для него степень окисления +4, но может быть +3 и +2. Титан активно вступает в реакцию, и его металлические свойства ярко выражены. Титан уже при обычных температурах легко окисляется и покрывается пленкой оксида, что обеспечивает чрезвычайно высокую стойкость титана к коррозии. Пленка толщиной всего в 10^{-9}–10^{-10} м прочно связана с основным металлом и защищает его от контакта с агрессивной средой. Возникает парадокс: окисление – злейший враг металлов – обеспечивает титану самозащиту. По этой причине титан стоек в холодной и горячей воде, в растворах большинства солей и кислот. Среди важных физических свойств титана надо отметить его парамагнитность.

В титане сочетаются свойства многих ценных металлических материалов: высокая коррозийная стойкость, высокая удельная прочность (отношение прочности к плотности), парамагнитность, хорошие пластичность, обрабатываемость в холодном и горячем состоянии, свариваемость.

Как получить титан

О свойствах титана вспомнили лишь в 40-х годах нашего столетия. Бурно развивающаяся авиация уже не удовлетворялась различными марками сталей, требовалось создание новых материалов. Самолеты с поршневыми двигателями к тому времени достигли пределов в скорости, дальности и высотности полета. Были предприняты конструкторские разработки новых реактивных самолетов. Основное требование реактивной техники заключалось в обеспечении надежности конструкции аппаратов при максимальной скорости полета. Нужно было уменьшить массу самолетов без ухудшения прочностных характеристик их деталей. Вот где пригодилась высокая удельная прочность титана! Она обеспечивала надежность конструкции самолетов и их легкость. Так возник вопрос о промышленном производстве титана. К тому времени было известно уже два возможных способа получения чистого титана. Еще в 1910 г. американец М. Хантер первым получил чистый и пластичный титан (99,7–99,8% Ti). Он восстанавливал тетрахлорид титана натрием: $TiCl_4 + 4Na = Ti + 4NaCl$. Спустя 30 лет химиком Вильгельмом Кроллем в качестве восстановителя было предложено использовать вместо натрия магний. Оба эти способа: натриетермическое и магниетермическое восстановление – послужили основой для разработки промышленной технологии.

После тщательного изучения специалисты остановились на способе Кролля, и с 1948 г. началось промышленное производство титана – всего 45 кг в сутки. В настоящее время выпуск титана вырос более чем в 1000 раз! Титан стоит на девятом месте среди металлов по объему производства, однако к началу XXI в. ожидается его перемещение на шестое место (после Fe, Al, Zn, Cu, Pt). Сейчас в мире работают 10 заводов по производству титана.

Сырьем для промышленного производства титана служат титановые рудные концентраты. Разрабатываемые руды на горно-обогатительных комбинатах измельчаются в пыль и пропускаются через магнитный сепаратор, где под воздействием сильных магнитов частицы оксидов железа и других ферромагнитных материалов отделяются от части руды, содержащей парамагнитный титан. Так получают концентраты, содержащие до 40–50% оксида титана (IV) (остальное – оксиды железа, а также кремния, алюминия, кальция, ванадия). Концентраты поступают на титановые заводы для извлечения из них металла в несколько стадий.

Первоначально титановые концентраты подвергают восстановительной плавке в электродуговых печах. В печь загружают титановые концентраты, углесодержащие восстановители (кокс, антрацит) и ведут плавку компонентов при 1600°C. В результате плавки оксиды железа и других сопутствующих металлов восстанавливаются и вследствие более высокой плотности опускаются на дно ванны. Продолжающееся взаимодействие железа с углеродом приводит к образованию чугуна. Более легкие оксиды титана всплывают наверх и образуют продукт, называемый титановым шлаком, в нем содержится 80–90% TiO_2, остальное – оксиды кремния, кальция, железа. Через пробитое снизу отверстие сливают сначала тяжелый чугун, а затем в другую изложницу более легкий титановый шлак. Чугун направляют в черную металлургию для использования, а титановый шлак поступает на следующую стадию переработки.

Шлак смешивают с каменноугольным песком, смолой, коксом и прессуют из смеси небольшие брикеты. Эти брикеты хлорируют в цилиндрических печах при температуре 800–850°C. Подача хлора осуществляется через дно печи. В результате хлорирования образуется тетрахлорид титана ($TiCl_4$) – бесцветная жидкость. С помощью специальных реагентов ее очищают от примесей хлоридов других металлов.

Последняя стадия получения титана – восстановление тетрахлорида титана магнием:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

Восстановление происходит в специальных закрытых реакторах (рис. 38), заполненных инертным газом. В аппарат подают жидкий расплавленный магний (рис. 39), а затем жидкий четыреххлористый титан. Происходит бурная реакция, а титан выпадает в виде отдельных сгустков, напоминающих пористую губку. Поры этой губки заполнены образовавшимся хлоридом магния и остатками магния-восстановителя. После охлаждения вскрывают контейнер и помещают его в специальный дистилляционный аппарат, где происходит очистка губки при высокой температуре от остатков реагентов за счет их испарения (рис. 40). Затем извлекают из реактора метал-

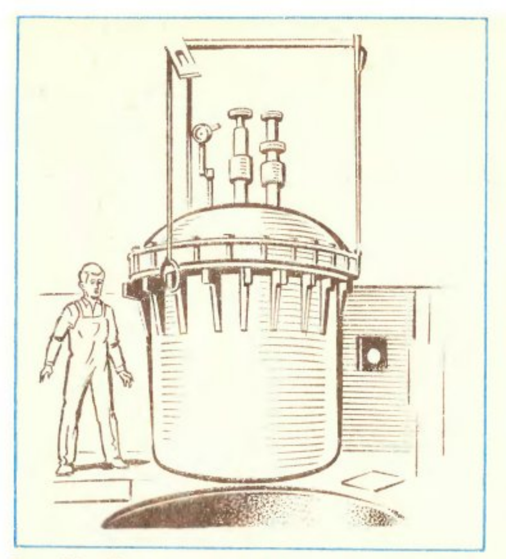


Рис. 38. Реактор восстановления четыреххлористого титана магнием

лический губчатый титан. Однако, поскольку титан реакционно активен и легко окисляется, его нужно хранить и транспортировать в герметичной таре, заполненной инертным газом.

Полученный пористый титан нужно еще превратить в конструкционный компактный металл. С этой целью его плавят, нагревая выше температуры плавления. В ходе плавления можно вводить в титан добавки некоторых компонентов. Это позволяет получать титановые сплавы нужного состава. Чаще всего в титановые сплавы вводят алюминий, ванадий, олово, марганец, хром, палладий, молибден, тантал.

Из титана и его сплавов выпускают листы, ленты, проволоку, трубы. Обрабатывать титан не просто. Ос-

Рис. 39. Отделение восстановления четыреххлористого титана магнием

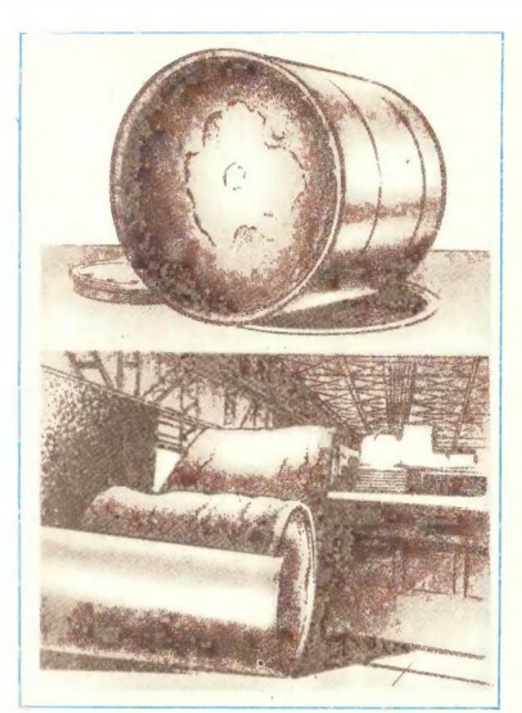


Рис. 40. Извлечение «титановой губки» из реактора:

а – контейнер с «титановой губкой», *б* – извлеченная «губка»

новные сложности связаны со свойством титана налипать и «задираться» при обработке. Считается, что титан обрабатывается в 4 раза хуже сталей.

Готовые изделия из титана и его сплавов находят применение во многих областях: 30–40% всех изделий используют в самолетостроении; 20–30% – для изготовления реактивных двигателей; 20–30% – для строительства ракет и космических кораблей; 5–10% – для строительства аппаратуры, работающей в агрессивных химических средах.

«Крылатый» металл

Производство титана возникло благодаря реактивному самолетостроению, но и в наше время титан продолжает оставаться преимущественно «крылатым» металлом. Причем если раньше титан применяли исключительно для ответственных элементов авиационных двигателей, то сейчас и сами конструкции самолетов изготовлены с применением сплавов титана. Объясняется такой интерес авиастроителей к титану очень просто: замена стальных деталей титановыми дает экономию в массе на 30–40% (а это сотни килограммов). Но это еще не все. Известно, что экономия 1 кг в массе двигателя позволяет сберечь до 10 кг в общей массе самолета. А снижение массы – это скорость, высота, дальность полета. Конечно, в некоторых случаях идут на замену стальных деталей алюминиевыми сплавами. Но с ростом скорости (а особенно у сверхзвуковых самолетов) температура обшивки достигает несколько сот градусов. Летчик может наблюдать, как некоторые детали при полете накаляются докрасна. При скорости самолета 4000 км/ч температура обшивки составляет 380–580°С. Тут уже никакой алюминиевый сплав не выдержит. А сплавы титана выдерживают!

Вот поэтому без титановых сплавов современного самолета не создать. В настоящее время 30% массы каждого самолета – это титановые сплавы. Но уже испытываются самолеты, в которых титана 60, 80 и даже 95%. Такие же причины обеспечили широкое использование титана для создания ракет и космических кораблей.

Все шире титановые сплавы завоевывают и земные области приме-

нения. Это в первую очередь химическая промышленность. Титан стоек к воздействию агрессивных сред, и поэтому из него изготавливают трубы, баки, емкости, цистерны, контейнеры, насосы для агрессивных растворов кислот и других реактивов. Если в первой четверти нашего века произошло массовое внедрение в химическое машиностроение нержавеющих сталей, то последняя, по мнению ученых, будет за титаном.

Титан вторгается и во многие другие области. Уже используют титановые детали в производстве автомобилей, а лучшие марки гоночных автомобилей практически целиком сделаны из титана – легкие и высоконадежные! Из титана делают и подводные аппараты; высокая удельная прочность и коррозийная стойкость обеспечивает этим аппаратам бо́льшую, чем обычным стальным, глубину погружения. Уникальная стойкость титана в морской воде дает возможность вообще широко применять его в судостроении.

Титан применяют для раскисления и легирования сталей в металлургии, он улучшает их структуру и многие свойства (прочность, коррозийную стойкость). Для защиты от коррозии многие важные стальные детали покрывают тонким слоем титана.

Титан нашел применение даже в медицине. Оказалось, что с титаном очень хорошо срастаются кости и мышечная ткань, поэтому он незаменим для вживления в тело человека при переломах и травмах. В хирургии прекрасно зарекомендовали себя инструменты из титана.

Редкое свойство титана – хладостойкость, он используется как конструкционный материал на Крайнем Севере. Ведь железо – основа сталей – становится хрупким уже ниже –40°C. Отсюда частые поломки механизмов. А серийные титановые сплавы выдерживают температуру до –196°C! Такие свойства делают их пригодными не только в условиях северной природы, но и в специальных холодильных машинах.

Не отстают от титана и его соединения. Такой же широкий спектр областей применения. Вот лишь некоторых из них: оксид титана (IV) – самая белая из известных красок; карбид титана – основа многих режущих инструментов; гидриды титана – источники водорода высокой чистоты.

В авиастроении и ракетостроении конкурентов у титана нет, он оказался незаменимым. А вот в земных областях применение титана, его сплавов и соединений все еще сдерживается их относительно высокой стоимостью. Ведь титан в 2,5–3 раза дороже нержавеющей стали. Правда, у ученых есть резервы снижения его себестоимости. Это, во-первых, легирование титана более дешевыми элементами; во-вторых, усовершенствование технологии его получения. По мнению специалистов, к началу XXI в. себестоимость титана снизится до стоимости нержавеющей стали.

Однако уже и сейчас есть смысл в замене деталей из нержавеющей стали на титановые. Срок эксплуатации стальных деталей – 1–2 года, а срок эксплуатации титановых деталей – 10–20 лет. Поэтому его расход по сравнению с нержавеющей сталью в 10 раз меньше. Судите сами, что выгоднее использовать.

Многие видели прекрасный монумент покорителям космоса около ВДНХ в Москве – взметнувшаяся в небо серебристая ракета, но немно-

гие знают, что этот памятник целиком изготовлен из титана.

Архитекторы предложили изготовить монумент из титана, поскольку знали, что он не подвержен атмосферной коррозии и поэтому будет всегда сверкающим и серебристым. Но есть в этом и другой смысл. Ведь из сплавов титана создают современные реактивные двигатели, самолеты, ракеты, космические корабли и орбитальные станции, а значит, это памятник и самому «космическому» металлу – титану и тем людям, которые на протяжении двух веков отдавали все силы исследованию его природы и разработке эффективных способов получения и применения.

Молибден и вольфрам

О скромном аптекаре Карле Вильгельме Шееле из провинциального шведского городка Упсалы современники говорили: Шееле не может прикоснуться к какому-либо телу, чтобы не сделать открытие. Вот далеко не полный список научных заслуг этого замечательного химика: он открыл кислород, барий, марганец, хлор, доказал, что графит не самостоятельный элемент, а, как и алмаз, является одним из видов элементарного углерода. Не говоря уже о таких «мелочах», как арсин AsH_3, глицерин, мочевая и синильная кислоты, «герои» данной статьи тоже обязаны своим открытием Шееле: о существовании молибдена стало известно в 1778 г., а о вольфраме в 1781 г.

Впрочем, ни тот ни другой металл не был выделен Шееле в чистом виде. Ведь лабораторная техника того времени не была так совершенна, как сейчас. Для получения любого металла, не встречающегося в природе в самородном виде, необходима плавка. А температура плавления молибдена 2620°C, вольфрама 3410°C (это самый тугоплавкий из металлов и самое тугоплавкое простое вещество, не считая углерода). Ясно, что в XVIII в. не у каждого аптекаря была печь, способная разогреваться до таких температур. Поэтому Шееле смог лишь доказать наличие этих элементов в минералах.

μολνβδοσ по-гречески значит «свинец». В то же время трудно найти металлы, менее схожие между собой, чем молибден и свинец. Дело в том, что словом molibdaena в средние века называли все минералы, способные оставлять след на бумаге: и графит, и галенит (свинцовый блеск) PbS, и молибденит (молибденовый блеск) MoS_2. До середины XVIII в. эти вещества не различали.

Шееле исследовал, как действуют на «пишущий» минерал MoS_2 крепкие кислоты. В концентрированной азотной кислоте минерал растворился, при этом в колбе выпал белый осадок (MoO_3). Шееле установил, что эта «особая белая земля» обладает, как теперь говорят, свойствами кислотного оксида. В 1790 г. Шееле писал своему другу и соратнику Гьельму: «Радуюсь, что мы теперь обладаем новым металлом – молибденом».

Почти аналогична история открытия вольфрама. В 1781 г. Шееле, обрабатывая азотной кислотой минерал, известный под названием «тунгстен» (по-шведски «тяжелый камень»), получил новое неорганическое соединение – оксид вольфрама (VI). В металлическом виде вольфрам был выделен через два года учениками Шееле, испанскими химиками братьями д'Элуяр.

Почти 100 лет после открытия

молибден и вольфрам не находили применения из-за своей тугоплавкости, «непосильной» для промышленности того времени. Лишь во второй половине XIX в. стали проводить опыты с целью установления влияния добавок этих металлов на свойства хорошо известных металлических материалов, и в первую очередь стали. Влияние это оказалось буквально чудодейственным. Вплоть до нашего времени свыше 4/5 всего добываемого вольфрама и молибдена идет на выплавку высококачественных сталей и чугунов. Молибден и вольфрам – ценнейшие легирующие компоненты в черной металлургии. Незаменимы эти металлы и в качестве основы для многих жаропрочных, термостойких, сверхтвердых сплавов самого ответственного назначения. И вольфрам, и молибден относятся к числу редких металлов: на их долю приходится примерно 0,001% атомов земной коры.

Откуда их берут

Среди минералов вольфрама и молибдена, образующих промышленно значимые скопления, следует в первую очередь назвать молибденит $MoS_2 \cdot H_2O$, повеллит $CaMoO_4$, молибдит $Fe_2(MoO_4)_3$, вольфенит $PbMoO_4$, вольфрамит $(Mo, Fe)WO_4$ и шеелит $CaWO_4$. Наиболее широко распространены молибденит и вольфрамит. Самые крупные месторождения молибденовых и вольфрамовых соединений встречаются на территории бывшего Советского Союза, США, Чили, Мексике, Норвегии, Австралии, Африке.

Дадим короткую химическую характеристику обоих элементов. И молибден, и вольфрам – элементы побочной подгруппы VI группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Молибден занимает клетку № 42 в V периоде системы, вольфрам – клетку № 74 в VI периоде. По своим физическим и химическим свойствам вольфрам и молибден близки, хотя есть и существенные различия. Оба они металлы светло-серого цвета. Атомная масса молибдена равна 95,94, вольфрама – 183,85. Оба металла при обыкновенных условиях устойчивы к действию влаги и воздуха. С повышением температуры, как и у всех металлов, способность их к окислению растет. Окисление вольфрама начинается при температуре около 400°С, что же касается молибдена, то при температуре около 500°С он полностью превращается в оксид. В соединениях вольфрам и молибден проявляют степени окисления +2, +3, +4, +5, +6. Соединения вольфрама и молибдена в высших степенях окисления обладают кислотными свойствами, а в низших – основными. Наиболее устойчивы соединения этих элементов в степени окисления +6.

Современной химии известен 21 изотоп молибдена, из которых в природе встречаются семь: 92 (15,5%), 94 (9,04%), 95 (15,72%), 96 (16,53%), 97 (9,46%), 98 (23,78%), 100 (9,63%). Остальные изотопы получены искусственным путем. У вольфрама известно 24 изотопа, из которых в природе встречаются пять: 180 (0,135%), 182 (26,41%), 183 (14,4%), 184 (30,64%), 186 (28,41%).

Вольфрам значительно дороже молибдена. Почему? Дело в том, что содержание молибдена в его основном природном соединении – молибдените – достигает 60%. Молибденит можно сразу, без предварительного обогащения, пускать на восстановление и переработку в по-

рошковый металл. В вольфрамите же содержится обычно 1–2% вольфрама. Вольфрамовые минералы чаще всего бывают лишь вкраплены в гранитные породы. Крупные кристаллы вольфрамита, или шеелита, встречаются крайне редко. Для получения концентрата, богатого вольфрамом (содержащего 50–60% WO_3), пригодного для получения металлического порошка, требуется сложный и дорогой обогатительный процесс. Далее следует восстановление WO_3 до металлического порошка.

Кто может им помочь?

Почему мы все время говорим о порошке? Дело в том, что получить вольфрам и молибден в каком-либо другом виде очень трудно: мешает их высокая температура плавления, ее не выдерживает футеровка печей. Способ порошковой металлургии (или металлокерамики) изобретен в 1826 г. русским ученым П. Г. Соболевским. Металл, истертый в порошок, прессуется и спекается при температурах значительно ниже температуры плавления: 1100–1200°С. В результате этого процесса удается получить металл очень высокой чистоты. Причем, если молибден необязательно получать в виде порошка (значительная часть молибдена идет на выплавку другого металлургического сырья – ферромолибдена), для вольфрама способ металлокерамики единственно возможный. То же относится и к сплавам вольфрама. Ведь при температуре плавления вольфрама большинство других металлов если не испаряется, то по крайней мере превращается в весьма летучие жидкости. Поэтому и сплавы, содержащие вольфрам, обычно получают металлокерамическим методом. Для этого смесь металлических порошков прессуют, затем спекают и подвергают дуговой плавке в электрических печах.

Где применяют вольфрам и молибден? Одно из применений вольфрама известно каждому – нити накаливания электроламп. В этом качестве вольфрам совершенно незаменим: только он способен выдержать накал до 2000°С и более в течение сотен часов. Недаром лампочку даже в песнях называют «вольфрамовым глазком». Кстати, нитедержатели, на которых подвешены вольфрамовые нити, изготавливают из молибдена. Выбор молибдена обусловлен его ничтожно малым коэффициентом термического расширения. При нагреве от 25 до 500°С размеры молибденовой детали увеличиваются всего на 0,00055% первоначальной длины. В современных радиолампах пальчиковой серии нижние токосъемники делаются из молибденовых прутков, впаянных в специальное стекло. Оно имеет одинаковый с молибденом коэффициент теплового расширения.

Как это ни странно, вольфрама во всем мире производят не так уж и много: немногим больше 30 тыс. т в год. Вольфрам относится к числу самых ценных стратегических материалов. Из вольфрамовых сталей и сплавов изготавливают танковую броню, оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетных двигателей.

Без вольфрама не обходится ни один из лучших инструментальных материалов. Это и быстрорежущая сталь, из которой делают лучшие резцы для металлообрабатывающих и металлорежущих станков, и такие сверхтвердые сплавы, как победит, стеллит и др. Последние не теряют

своей прочности даже при нагревании до 1000°C. В нефтяной и газовой промышленности коронки из этих сплавов, содержащих 78–88% вольфрама, заменяют алмазные буры. Огромной твердостью обладают карбиды вольфрама. Ученые заметили: резец, в острие которого добавлен карбид вольфрама, не тупится даже при красном калении.

Вольфрам и молибден добавляют в чугун для повышения его износостойкости. В последнее время чаще всего в таких случаях применяют молибден, поскольку он дешевле, к тому же 0,3% его увеличивает твердость чугуна или стали в той же степени, как 1% вольфрама.

Высокая твердость вольфрама имеет свою оборотную сторону: вольфрам очень трудно обрабатывать. Но если вольфрам сплавить с молибденом, такой сплав поддается обработке гораздо легче. Кроме того, заметно повышается в сравнении с чистым вольфрамом жаропрочность и электросопротивление. Сплавы вольфрама с 20–50% молибдена применяют в электровакуумных приборах для изготовления нагревателей, экранов и других деталей и узлов, работающих при высоких температурах. Сплавы вольфрама с серебром или медью обладают высокой твердостью, износостойкостью, жаропрочностью, а также высокой теплопроводностью и электрической проводимостью. Из этих сплавов изготавливают контакты мощных электродвигателей турбин и переключающих устройств.

Поговорим подробнее об одном из главных для современной промышленности свойств вольфрама и молибдена – их жаропрочности. Для большинства жаропрочных сплавов приемлемыми рабочими температурами обычно считается интервал от 0,3 до 0,6 $T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления). В этой температурной области связи между атомами металла еще остаются достаточно прочными. Для работы при температурах 1000–2000°C уже неприменимы классические жаропрочные сплавы на основе железа и никеля: ведь у них рубеж 0,6 $T_{пл}$ лежит где-то на подходе к 1000°C. А лопатки турбин современного авиационного двигателя подолгу работают при температуре около 1100°C. Температура газа на выходе газотурбинного двигателя достигает 1400°C. Ясно, что здесь не обойтись без таких металлов, как вольфрам и молибден. Но которому из них отдать предпочтение? Казалось бы, вольфраму: ведь его температура плавления на 800°C выше!.. Но в качестве конструкционного материала вольфрам слишком дорог и очень тяжел (плотность 19,3 г/см^3 – почти вдвое больше, чем у молибдена: 10,2 г/см^3), что, естественно, ограничивает его применение там, где требуется легкость, например в летательных аппаратах. Молибден не менее вольфрама стоек к действию разнообразных расплавов, как металлических, так и неметаллических. Устойчивость молибдена к действию расплавленных щелочных металлов и их паров привела молибден вслед за вольфрамом в реакторостроение (в некоторых энергетических ядерных реакторах теплоносителями служат расплавы натрия и калия).

Жаропрочные – да не очень прочные

Итак, мы выяснили, что наилучшие жаропрочные сплавы – на основе молибдена. Но это вовсе не значит, что здесь у металловедов и металлургов нет никаких забот и слож-

ностей. Дело в том, что жаропрочный молибден... не очень прочен. В этом нет никакого противоречия. С одной стороны, все чистые металлы непрочны, и здесь молибден ничем не выделяется. С другой стороны, свойства молибдена, как никакого другого металла, зависят от количества и состава примесей. Особенно нежелательны так называемые примеси внедрения: углерод, кислород, азот. При увеличении температуры эти примесные атомы скапливаются вдоль границ зерен металла, превращая их в места опасной концентрации механических и термических напряжений. По существу, эти границы – готовые трещины внутри металла.

Что можно сделать, чтобы обуздать примеси внедрения? Можно бы, конечно, применить монокристаллический молибден, в котором нет никаких границ зерен, потому что нет зерен. Но получение монокристаллов, конечно, дело сложное и дорогое. Более реален путь легирования. Легируют молибден элементами VIII группы: железом, никелем, кобальтом. Эти металлы повышают растворимость примесей в молибдене. Еще эффективнее легирование молибдена активными карбидо- и нитридообразователями: титаном, цирконием, ванадием, гафнием, бором. Их обычно вводят совсем немного – десятые доли процента. Углерод и азот при этом переходят в карбиды и нитриды этих металлов. При этом возрастает и жаропрочность и твердость, а температуры перехода в хрупкое состояние повышаются на сотни градусов. Пример такого жаропрочного сплава – сплав TZM, который содержит 0,5% титана и 0,1% циркония. Этот сплав за рубежом применяют для изготовления ракетных двигателей и ядерных реакторов, лопаток турбин и матриц для горячего прессования металлов. Делают из него и пружины, способные оставаться пружинами при 1000°С.

Кроме того, ведь можно ввести в сплав молибдена его более тугоплавкий «собрат» – вольфрам! Так и делают. Сплав молибдена с 20–30% вольфрама обладает высокой жаропрочностью в сочетании с великолепными механическими свойствами. Как видите, испортить вольфрам и молибден друг другом труднее, чем кашу маслом...

Есть еще один элемент, сплавы которого с молибденом и вольфрамом обладают уникальным сочетанием свойств: высокой прочностью и высокой пластичностью одновременно – мечта каждого материаловеда. Это рений. Максимальной пластичностью обладают вольфрамовые сплавы с 20–28% рения. Термопары из вольфрама и сплава вольфрама с рением способны работать при 2500°С, сохраняя высокую пластичность, жаропрочность и большую электродвижущую силу. Если бы можно было легировать рением все конструкционные детали из вольфрама и молибдена! Но, увы, рений – один из самых редких и дорогих металлов. Поэтому волоски-подвесы для чувствительнейших приборов из сплавов молибдена с рением реальны, а сопла реактивных двигателей нет.

В технике используют и вредное в принципе свойство молибдена окисляться при высокой температуре. Если аргон или неон с примесью кислорода пропустить над нагретой до 600–900°С поверхностью молибдена, металл впитает нежелательную примесь и очистит газы.

Приятный нетускнеющий цвет молибдена в сочетании с его ковкостью и тугоплавкостью сделали

его привлекательным для ювелиров. Его применяют в качестве заменителя платины.

В химической промышленности молибден и соли молибденовой кислоты применяют как катализаторы. Например, кожевенники добавляют некоторые соединения молибдена в дубильные растворы – это улучшает качество кож.

А молибденит, который 200 лет назад не отличали от графита, и в наше время иногда применяют в качестве графита как высокотемпературную смазку. Ведь в конце концов эти вещества в самом деле очень похожи. И по кристаллической структуре молибденит трудно отличить от графита.

Молибдену химики обязаны открытием нового элемента – технеция. Итальянские ученые Э. Сегре и К. Перье облучили молибденовую пластинку нейтронами и после химического отделения продуктов ядерной реакции получили атомы элемента № 43 – технеция.

Неожиданные области применения находит в наше время и вольфрам. В последние годы многие редкие его соединения приобрели промышленное значение. Например, фосфорновольфрамовая гетерополикислота применяется для производства лаков и ярких невыцветающих красок. Раствор вольфрамата натрия Na_2WO_4 придает тканям огнестойкость и водонепроницаемость, а вольфраматы щелочноземельных металлов, кадмия и редкоземельных элементов применяются при изготовлении лазеров и светящихся красок.

Но не только в технике и науке играют важную роль молибден и вольфрам. Молибден является важным биологическим микроэлементом. От его присутствия в почве зависит урожайность многих сельскохозяйственных культур. Молибден участвует в процессах фиксации молекулярного азота свободно живущими почвенными микроорганизмами и клубеньковыми бактериями. Не обходится без молибдена и биосинтез нуклеиновых кислот, белков и аминокислот. Молибден способствует усвоению растениями кальция и превращению фосфора в фосфорсодержащие органические соединения. При отсутствии молибдена растения теряют способность усваивать азот нитратов, заболевают и гибнут. Подобные заболевания неоднократно наблюдались в частях Земли, где почвы бедны молибденом. И напротив, при избыточном поступлении молибдена в организм животных он начинает замещать в костях фосфор. Это ведет к нарушениям в развитии скелета. Роль вольфрама в живых организмах – вопрос, пока еще слабо изученный.

Титан, вольфрам и молибден имеют богатое историческое прошлое, трудовое настоящее и необозримое будущее. Об этом свидетельствуют многочисленные новые работы по химии и технологии этих металлов, новые идеи их промышленного применения.

И. Г. Хомченко

ГЛАВНЫЙ МЕТАЛЛ

Железо сыграло большую роль в развитии человеческого общества и не потеряло своего значения в настоящее время: из всех металлов оно наиболее широко используется в современной промышленности.

Первобытный человек стал использовать железные орудия за несколько тысячелетий до нашей эры. Тогда единственным источником этого металла были упавшие на Землю метеориты, которые содержат довольно чистое железо. Это породило у многих народов легенды, дошедшие до наших дней, о небесном происхождении железа.

В середине II тыс. до н. э. в Египте была освоена металлургия железа – получение его из железных руд. Это положило начало железному веку в истории человечества, который пришел на смену каменному и бронзовому векам. На территории нашей страны начало железного века относят к рубежу II и I тыс. до н. э.

Железо – один из самых распространенных в природе элементов. В земной коре его массовая доля составляет 5,10%, и оно уступает лишь кислороду, кремнию и алюминию. Много железа содержится и в небесных телах, что установлено методом спектрального анализа. В образцах лунного грунта, которые доставила советская автоматическая станция «Луна», обнаружено железо в неокисленном металлическом состоянии.

Железо входит в состав большинства горных пород. Для получения железа используют *железные руды* с содержанием железа 30–70%. Однако с развитием техники становится возможным использование горных пород и с меньшим содержанием железа. Основными железными рудами являются магнитный железняк (основной компонент – магнетит Fe_3O_4), красный железняк (содержит гематит Fe_2O_3), бурый железняк (содержит различные гидроксиды железа (III), например гидрогетит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$), шпатовый железняк (содержит минерал сидерит $FeCO_3$). Железорудные месторождения имеются на всей территории нашей страны. Наиболее богатые месторождения в европейской части бывшего СССР: Курская магнитная аномалия, Криворожский железорудный бассейн. Крупные месторождения железных руд находятся также на Урале, в Казахстане, Западной Сибири.

В настоящее время основным промышленным способом переработки железных руд является производство чугуна доменным процессом. *Чугун* – это сплав железа, содержащий 2,2–4% углерода, кремний, марганец, фосфор, серу. В дальнейшем большая часть чугуна подвергается переделу на сталь. *Сталь* отличается от чугуна главным образом меньшим содержанием углерода (до 2%), фосфора и серы.

В последнее время большое внимание уделяется разработке *методов прямого получения железа из руд* без осуществления доменного процесса. Еще в 1899 г. Д. И. Менделеев писал: «Я полагаю, что придет со временем опять пора искать способов прямого получения железа и стали из руд, минуя чугун». Слова великого химика оказались пророческими: такие способы найдены и реализованы в промышленности.

В чем преимущества прямого получения железа? Главное состоит в том, что восстановление оксидов железа можно проводить без участия металлургического кокса. Его можно заменить более дешевым и распространенным топливом: каменноугольной пылью, бурым углем, природным газом. Это особенно важно при создании металлургических предприятий в местах, удаленных от месторождений коксующегося угля.

При прямом получении железа можно использовать и бедные железом руды, шлаки других производств, содержащие железо, т. е. требования к железосодержащему сырью могут быть снижены.

Первоначально прямое восстановление железа проводили в слегка наклонных вращающихся печах, похожих на печи, в которых получают цемент. В печь непрерывно загружают руду и уголь, которые постепенно перемещаются к выходу, противотоком идет нагретый воздух. За время нахождения в печи руда постепенно подогревается (до температур ниже температуры плавления железа) и восстанавливается. Продуктом такого производства является смесь кусков железа и шлака, которую легко разделить, так как железо до плавления не доводится.

Интерес к прямому восстановлению железа из руд возрос в последнее время в связи с тем, что, кроме экономии кокса, оно дает возможность получать железо высокой чистоты. Получение чистых металлов – одна из важнейших задач современной металлургии. Такие металлы необходимы многим отраслям промышленности.

Получить технически чистое железо прямым восстановлением можно, если руду подвергнуть *обогащению*: существенно повысить массовую долю железа, отделив пустую породу, и снизить содержание вредных примесей (таких, как сера и фосфор).

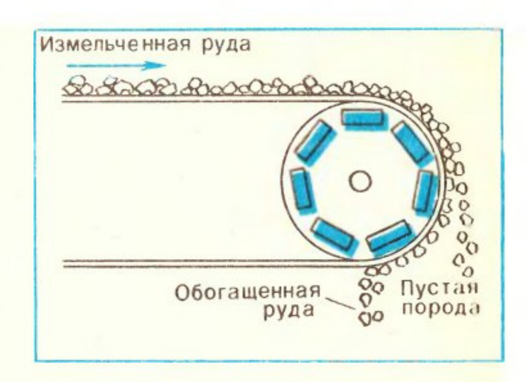


Рис. 41. Схема магнитного сепаратора (заштрихованные участки обозначают электромагниты)

Упрощенно процесс подготовки железной руды к восстановлению можно представить так. Руду измельчают в дробильных устройствах и подают на *магнитный сепаратор* (рис. 41). Он представляет собой барабан с электромагнитами, на который при помощи транспортера подается измельченная руда. Пустая порода свободно проходит через магнитное поле и падает. Зерна руды, содержащие магнитные минералы железа, намагничиваются, притягиваются и отделяются от барабана позднее пустой породы. Такую магнитную сепарацию можно повторить несколько раз.

Лучше всего подвергаются магнитному обогащению руды, содержащие магнетит Fe_3O_4, который обладает сильными магнитными свойствами. Для слабомагнитных руд иногда перед обогащением применяют магнетизирующий обжиг – восстановление оксидов железа в руде до магнетита:

$$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$$

или

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

После магнитной сепарации руду обогащают методом *флотации*. Для этого руда помещается в емкость с водой, где растворяют флотационные реагенты – вещества, которые избирательно адсорбируются на поверхности полезного минерала и не адсорбируются на пустой породе. В результате адсорбции флотореагента частицы минерала не смачиваются водой и не тонут. Через раствор пропускают воздух, пузырьки которого прикрепляются к кусочкам минерала и поднимают их на поверхность. Частицы пустой породы хорошо смачиваются водой и падают на дно. Обогащенную руду собирают с поверхности раствора вместе с пеной.

В результате полного процесса обогащения содержание железа в руде может быть повышено до 70–72%. Для сравнения отметим, что содержание железа в чистом оксиде Fe_3O_4 составляет 72,4%. Так что содержание примесей в обогащенной руде весьма незначительно.

К настоящему времени предложено более семидесяти методов прямого получения железа из руд с использованием твердых и газообразных восстановителей. Рассмотрим принципиальную схему одного из них, который используется в нашей стране.

Процесс проводят в вертикальной печи (рис. 42), в которую сверху подают обогащенную руду, а снизу – газ, служащий восстановителем. Этот газ получают конверсией природного газа (т.е. сжиганием природного газа в недостатке кислорода). «Восстановительный» газ содержит 30% CO, 55% H_2 и 13% H_2O и CO_2. Следовательно, восстановителями оксидов железа служат оксид углерода (II) и водород:



Рис. 42. Схема процесса прямого получения железа из руд:
1 – печь, *2* – устройство для удаления пыли, углекислого газа и воды из циркуляционных газов, *3* – реактор для получения «восстановительного газа»

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$$

Восстановление ведется при температуре 850–900°C, что ниже температуры плавления железа (1539°C). CO и H_2, которые не прореагировали с оксидами железа, вновь возвращаются в печь после удаления из них пыли, воды и углекислого газа. Эти «оборотные» газы служат и для охлаждения получаемого продукта.

В результате процесса прямого восстановления руды получается железо в виде металлических окатышей или губки, содержание металла в которых может достигать 98–99%. Если прямым восстановлением получают сырье для дальнейшей выплавки стали, то оно обычно содержит 90–93% железа.

Для многих современных отраслей техники требуется железо еще более высокой степени чистоты. Очистку технического железа проводят *карбонильным методом*. *Карбонилы* – это соединения металлов с оксидом углерода (II) (CO). Железо взаимодействует с CO при повышенном давлении и температуре 100–200°C, образуя пентакарбонил:

$$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$$

Пентакарбонил железа – жидкость, которую можно легко отделить от примесей перегонкой. При температуре около 250°C карбонил разлагается, образуя порошок железа:

$$Fe(CO)_5 = Fe + 5CO\uparrow$$

Если полученный порошок подвергнуть спеканию в вакууме или атмосфере водорода, то получится металл, содержащий 99,98–99,999% железа. Еще более глубокой степени очистки железа (до 99,9999%) можно достичь методом *зонной плавки*.

Зачем же нужно получать такой чистый металл? Железо высокой чистоты нужно прежде всего для изучения его свойств, т.е. для научных целей. Если не удалось бы получить чистое железо, то не узнали бы, что железо – мягкий, легко обрабатываемый металл. Химически чистое железо намного более инертно, чем железо техническое. Важной отраслью использования чистого железа является производство специальных ферросплавов, свойства которых ухудшаются в присутствии примесей.

Химические свойства железа обусловлены строением электронных оболочек его атомов. Железо – *d*-элемент, электронная формула атома имеет окончание: $3d^6 4s^2$. Железо проявляет в соединениях главным образом степени окисления +2 и +3. Максимальная степень окисления +6. Она наблюдается в ферратах – солях несуществующей железной кислоты. Например, Na_2FeO_4 – феррат натрия.

В электрохимическом ряду напряжений (более точное название – ряд стандартных электродных потенциалов) железо стоит левее водорода, т.е. имеет более отрицательный стандартный электродный потенциал. Поэтому железо легко растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах с выделением водорода:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

Более концентрированную серную кислоту восстанавливает до оксида серы (IV):

$$Fe + 2H_2SO_4 = FeSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

В серной кислоте высокой концентрации (практически безводной) железо *пассивируется* – покрывается тонкой и прочной оксидной пленкой, которая предохраняет металл от растворения. Аналогичное явление пассивации наблюдается и в сильно концентрированной азотной кислоте. Вследствие пассивации железа концентрированные серную и азотную кислоты можно перевозить в железных цистернах. С разбавленной азотной кислотой железо может реагировать с образованием солей железа (II) или солей в более кон-

центрированных растворах железа (III) и различных продуктов восстановления кислоты, например:

$$4Fe + 10HNO_3 = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$3Fe + 8HNO_3 = 3Fe(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$Fe + 6HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

Обычно реакция идет одновременно по двум или нескольким направлениям.

При обычных условиях железо не взаимодействует с растворами щелочей и водой. При нагревании в парах воды образуется оксид Fe_3O_4:

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

В присутствии водных растворов или паров воды, содержащих растворенный кислород, железо может подвергаться коррозии. *Коррозия* – это разрушение металла под действием окружающей среды. Для железа этот процесс можно выразить уравнением

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3$$

Гидроксид железа (III) в присутствии воды образует ржавчину, состав которой соответствует формуле $xFe_2O_3 \cdot yH_2O$. Ржавчина отслаивается от поверхности металла, имеет много пор, поэтому не предохраняет железо от дальнейшей коррозии.

Вследствие коррозии гибнут огромные количества железа и его сплавов. В XIX в., когда не существовало надежных методов борьбы с коррозией, от нее гибла половина выплавляемого металла. В настоящее время 1/6 часть всего выплавляемого чугуна превращается в ржавчину. Поэтому борьба с коррозией железа, его сплавов, а также других металлов очень важная задача, стоящая перед человечеством.

С уменьшением содержания примесей в железе возрастает его коррозионная стойкость. В столице Индии – Дели стоит шеститонная железная колонна, сделанная в начале V в. Она не подвергается коррозии, даже несмотря на влажный и теплый климат Индии, благоприятствующий протеканию коррозионных процессов. Почему так происходит? Ответ прост: колонна изготовлена из железа, где его массовая доля 99,8%. Пока еще остается неясным, как удалось индийским мастерам древности получить такое чистое железо.

Железо образует два оксида FeO и Fe_2O_3 и соответствующие им гидроксиды $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$. Магнетит Fe_3O_4 – соединение оксидов железа (II) и (III) $FeO \cdot Fe_2O_3$, поэтому он носит название «оксид железа (II, III)». Гидроксид железа (II) – типичное основание, хорошо растворяется в кислотах:

$$Fe(OH)_2 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 2H_2O$$

Гидроксид железа (III) *амфотерен*, т.е. проявляет свойства основания в реакциях с кислотами:

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$

и кислотные свойства, растворяясь в концентрированных растворах щелочей:

$$Fe(OH)_3 + 3KOH = K_3[Fe(OH)_6]$$

В этой реакции образуется комплексное соединение железа (III) – гексагидроксоферрат (III) калия. Амфотерный характер имеет и оксид железа (III). Например, он может взаимодействовать с основными оксидами, образуя *ферриты*:

$$Fe_2O_3 + MgO = Mg(FeO_2)_2$$

$Mg(FeO_2)_2$, или $Fe_2O_3 \cdot MgO$,– это феррит магния. Ферриты различных металлов широко используют в современных отраслях радиоэлектроники и автоматики.

Необычные соединения образует железо с водородом, азотом и углеродом. Атомы этих неметаллов, имеющих размеры меньше атомов железа, легко внедряются в «междоузлия» кристаллической решетки металла (рис. 43). При этом продукты взаимодействия (их обычно называют *твердые растворы внедрения* или *фазы внедрения*) остаются похожими на металл (металлоподобные), но свойства их сильно отличаются от свойств железа. Как правило, твердые растворы внедрения очень твердые и хрупкие вещества. С водородом железо образует *гидриды* состава FeH, FeH_2 и др., с азотом – *нитриды* Fe_4N, Fe_2N, с углеродом – *карбид* Fe_3C. Карбид железа Fe_3C – *цементит* – содержится в чугуне и стали.

Железо – это металл, использование которого в промышленности и быту не имеет пределов; основным конструкционным материалом современной техники является сталь. Заменить сталь полимерами, сплавами алюминия и другими материалами удается лишь в отдельных случаях.

Широкое применение в народном хозяйстве нашел не только сам металл, но и многие соединения железа – оксиды и соли. Их применяют в производстве красок, магнитных материалов, катализаторов, лекарственных препаратов, удобрений и в других отраслях.

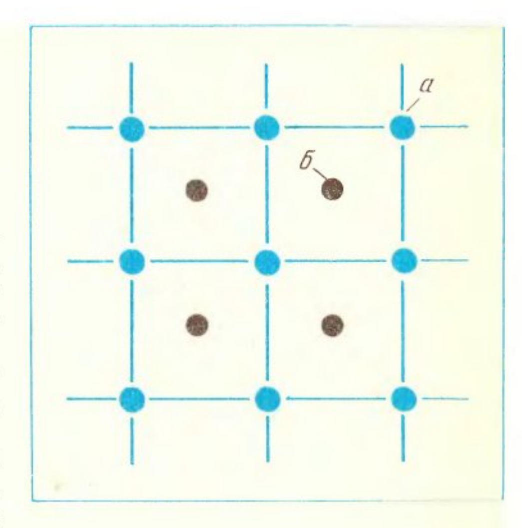


Рис. 43. Образование соединений железа с водородом, азотом и углеродом (твердые растворы внедрения):
а – атомы железа, *б* – атомы неметалла

Без железа не может функционировать организм человека: в нем содержится около 3 г железа, из них примерно 2 г в крови, железо входит в состав гемоглобина. Недостаточное содержание железа приводит к головной боли, быстрой утомляемости и другим заболеваниям. Соединения железа необходимы и для развития растений, что обусловливает его использование в качестве микроудобрения в сельском хозяйстве.

Можно твердо сказать, что по своей значимости, по масштабам получения и использования железо в настоящее время является главным металлом.

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

В. В. Синюков

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ «СЮРПРИЗЫ» И БУДУЩЕЕ ПЛАНЕТЫ

Антропогенное загрязнение

Во всех уголках мира тысячи самоотверженных и симпатичных женщин, думающих и энергичных мужчин включились в новое движение защиты природы – «Гринпис».

Пример необходимости такого движения – трагически известные Соловецкие острова, природа которых нуждается в защите не меньше, чем Арал. Еще совсем недавно они были образцом, сохраняя экологический баланс и приумножая все то, что сотворила скупая северная природа.

Здесь издавна селились трудолюбивые монахи, вереницей тянулись в эти края странники, укрывались в скитах от мирской жизни отшельники, находя покой и уединение, общаясь только с окружающим их миром и вознося молитвы к Богу. Места здешние славились пышным разнотравьем, густыми смешанными лесами, ягодным раздольем и... заботливыми монашескими руками.

Теперь же Соловки ежегодно испытывают огромные перегрузки антропогенного характера, и экологические «сюрпризы» становятся все более очевидны своим трагическим финалом.

Все чаще мы слышим грустные предсказания, касающиеся будущего человечества:

– Осталось сорок лет! Осталось – петьдесят!

Становится все страшнее за умирающие леса, озера, реки, когда-то цветущие земли. Многие виды животных и растений внесены в Красную книгу; но разве это спасет их от гибели? Те, кто уничтожает живую природу, не понимают самого главного: ведь мы с вами всего лишь звено в сложнейшей цепи биологического мира.

Даже самая умная книга, будь то Красная или какая-либо другая, не способна уберечь беззащитных зверей и птиц от властелина планеты, владеющего высокотоксичными веществами, могучей техникой, грозным оружием, индустриальными сверхгородами. Казалось бы, сама красота природы должна остановить каждого посягнувшего на нее и научить бережно и трепетно относиться ко всему живому...

Просто непостижимо все то, что творится в мире. Ежегодно 6 млн. га продуктивных земель превращаются в бесплодные пустыни. Лесорубы, оснащенные современной техникой, за один только год вырубают более 11 млн. га лесов.

За последние годы засухи и наводнения стали частыми явлениями на нашей планете. Причины могут быть разные, но на долю так назы-

ваемого антропогенного загрязнения, привносимого человеком и меняющего даже климат, приходится очень многое.

Многие трагические события второй половины XX в. в значительной степени обусловлены технической безграмотностью человека и его некомпетентностью в различных сферах деятельности, что приводит к варварскому разрушению экологического равновесия в природе.

Нередко мы становимся свидетелями или узнаем о событиях, которые на первый взгляд совсем не обусловлены деятельностью человека. Но так ли это?

Вот что произошло сравнительно недавно. Жарким летом 1983 г. орнитологи были потрясены загадочным и трагическим поведением птиц на острове Рождества в Тихом океане. Остров размещен немного севернее экватора. Он спрятался в густых тропических зарослях от волн и солнца. Многочисленные плантации кокосовых пальм возделываются местными жителями, и эта продукция служит главным предметом экспорта. Любопытно отметить, что на острове нет промышленных предприятий и загрязнение окружающей среды человеком почти исключено.

Остров Рождества знаменит не только кокосовыми орехами, он издавна славится среди орнитологов редкостным обилием морских птиц, которые гнездились в этих краях с незапамятных времен. Остров представляет собой большой коралловый атолл, на котором расположилось огромное царство пернатых. По подсчетам орнитологов, здесь обосновалось около 17 млн. морских птиц, насчитывающих 18 различных видов.

И вот происходит нечто невероятное. Все пернатое население, сп
собное летать, неожиданно поки
ло остров, оставив на произв
судьбы гнезда с многочисленны
птенцами. С подобными факта
наука до сих пор не встречала.
Орнитологи многих стран лома
голову над тем, как все это объ
нить. В чем причина? Ученые те
ются в догадках, а многочислен
потомство пернатых гибнет у них
глазах.

Высказываются предположени
что птичья драма вызвана приро
ными явлениями в этой части све

Может быть, подводный вулк
низм или какие-либо другие атм
сферные процессы изменили сост
воздуха, состав морской воды, н
рушив тем самым нормальную жи
недеятельность птиц, что застави
их покинуть родные края. Есть о
нования вспомнить далеко не пр
стую биографию острова. Вбли
о. Рождества в 1957 г. был произв
ден экспериментальный взрыв ан
лийской атомной бомбы, а с 196?
на острове провели серию взрыв
американских атомных бомб.

Однако не будем показывать
наших собратьев с других контине
тов!

Ведь взрывы происходили че
верть века назад, а птичья траге
разыгралась совсем недавно.

Что же случилось на маленьк
острове в океане? Ясно одно, ч
экологические стрессы и катастро
все чаще посещают нашу плане
и представляют не меньшую зага
ку, чем неопознанные летающ
объекты (НЛО).

Как спасти живую природу и цивилизацию

Саморегулирующаяся систем
«атмосфера – гидросфера – литосф

ра – биосфера» уже не справляется с региональными изменениями, вот почему живой природе на Земле угрожает исчезновение.

Когда же эти изменения примут глобальный характер, будет поздно!

Все большее число видов живой природы умирает на наших глазах, и мы далеко не всегда можем спасти то, что тысячелетиями взращивала природа с присущей ей красотой и фантазией.

Мы все хорошо знаем, что разнообразие видов живой природы просто необходимо для нормального функционирования различных экосистем на планете и для поддержания жизнедеятельности биосферы в целом.

Экосистема – единый природный комплекс, образованный живыми организмами и средой их обитания, например: озеро, море, пустыня, тайга и т. д.

Все, чем обладает цивилизация сегодня, создано человеком. Широко используя природные материалы, познавая сложнейший генетический механизм, ученые не только спасают живую природу, но создают новые породы животных и сорта растений, например злаковые культуры, цитрусовые и фруктовые деревья и многое другое полезное и нужное человеку.

Ученые считают, что в многогранной системе «планета – цивилизация» можно выделить два важнейших этапа развития, один из них связан с зарождением белковых веществ, так называемых коацерватов в первичном океане, другой – с возникновением и развитием человеческого общества. Человечество совершило великий путь в своем историческом развитии на Земле: от каменных орудий труда до космической техники. Ученые все еще пытаются найти ответ на вопрос, волновавший еще много веков назад арабских мудрецов и древнегреческих философов.

Откуда мы?

Возможно, недалек тот день, когда ответ мы найдем в космических аналогах, подобных нашей планете.

По современным представлениям, Земля образовалась 4,7 млрд. лет назад. Природа, эволюционизировавшая все эти долгие годы, оказалась удивительно сбалансированной системой. Сбалансированность характерна и для множества других подсистем, включенных в главную, а потому слаженный механизм природы, работающий по известным ей и частично нам – людям – законам, удивительно рационален и эффективен.

Однако человек, появившийся на Земле не менее 3 млн. лет назад, оказывает в последнее столетие мощное влияние на природу. Если во все минувшие века это влияние было локальным, то в XX в. оно носит уже глобальный характер.

Что же это означает? А вот что! На первый план выдвигаются проблемы рационального использования всех природных ресурсов и охраны живой природы.

Давайте посмотрим, что же, по существу, отличает природные системы от систем, созданных человеком. Отличие, конечно, разительное. Если развитие природы происходит по законам, сформировавшимся в результате сложнейших эволюционных процессов, происходящих в течение длительного времени, то деятельность человека на планете осуществляется по собственным законам и в большинстве случаев она не учитывает изначально природные закономерности и даже вступает с ними в противоречие и конфликты. И когда эти противоречия достига-

ют глобальных масштабов, мы дружно говорим о возможных экологических катастрофах, к которым человечество подходит все ближе, поскольку огромная лавина промышленных отходов загрязняет города и атмосферу, а высокотоксичные компоненты просто-напросто отравляют природу.

Биосфера Земли и биомасса

Биосфера Земли, говоря образно: ее оболочка, включает нижнюю часть атмосферы, гидросферу и верхние слои литосферы. В структуре биосферы можно выделить две части: континентальную и океаническую.

Общая площадь континентов составляет 149 млн. кв. км, или 29% от общей поверхности планеты, на долю океанов приходится 361 млн. кв. км, а следовательно, 71% земной поверхности. Морские воды в гидросфере составляют 98%, а на долю пресных остается совсем немного, всего 2%.

Под влиянием солнечной энергии в биосфере протекает значительная часть процессов, происходящих в живой и неживой природе. Благодаря усвоению солнечной энергии растительный мир в течение года создает около 180 млрд. т биомассы и 300 млрд. т кислорода. Растения «выпивают» до 30 тыс. куб. км воды в год, что составляет половину объема воды, испаряющейся с поверхности материков.

Биомасса весьма интересная субстанция – это количество живого вещества, образуемого на единицу площади или объема. Так, для суши на долю зеленых растений приходится 99,2% биомассы, а животным и микроорганизмам остается всего лишь 0,8%.

В океане картина меняется: животные и микроорганизмы создают 93,7% биомассы, а зеленые растения – только 6,3%.

Соотношения основных элементов биосферы при создании биомассы

Элемент биосферы	Площадь	
	млн. кв. км	%
Океаны и моря	360	43
Тропические леса	10	29
Луга и пашни	42	10
Леса умеренной зоны	25	10
Остальные земли	14-15	8

Биомасса – основа питания всего животного мира, включая человека. Все живые организмы планеты дышат кислородом, и значительно меньшая его часть расходуется на окисление органического вещества в неживой природе.

Еще совсем недавно полагали, что биологические ресурсы биосферы неограниченны. Сегодня положение изменилось. Всем ясно, что «бездонная бочка», из которой мы черпали так долго, ни в чем себя не ограничивая, оказалась, увы, совсем не бездонной.

Скоро, возможно совсем скоро, наше расточительное отношение к ресурсам планеты сделает нас просто нищими.

Известный французский ученый Пьер Дрож писал: «Если деградация природы будет продолжаться, то наша цивилизация может исчезнуть за какие-нибудь тридцать лет».

Нефтяная вуаль планеты

Весной 1989 г. печальное сообщение облетело весь мир: у берегов Аляски в результате аварии танкера «Экссон валдиз» в море вытекло 240 тыс. баррелей (1 бар = 0,159 т) нефти. Погибло огромное количест-

во рыбы, моржей, тюленей, птиц... Первоначальные попытки специалистов, рыбаков, сотрудников береговой охраны остановить распространение нефти не привели к успеху.

В спасение прибрежных вод Аляски включились специальные суда, способные локализовать распространение нефтяного загрязнения в морских водах. К месту аварии подошли американские и канадские спасатели, оснащенные нефтеулавливающим оборудованием. Приняли участие и два наших корабля с опытными специалистами на борту. Только после такой, можно сказать, интернациональной помощи нефть смогли остановить! Ее распространение у берегов Аляски на этот раз человечеству удалось победить!

Постоянное наращивание танкерного флота и увеличение добычи нефти в шельфовой зоне, несомненно, будут отрицательно воздействовать на природные комплексы и приводить к нарушению экологического баланса.

Все сильнее от нефтяного загрязнения страдает уязвимая гидросфера, принимающая тысячи тонн черного золота.

Количество нефти, поступающей в Мировой океан, настолько значительно, что механизм самоочищения вызывает все большую тревогу специалистов, океан может не справиться, и воды его будут отравлены.

В северной части Северного моря из месторождения «Экофиск» 24 апреля 1977 г. вырвался мощный нефтяной гейзер. Сырая нефть непрерывно изливалась из открытой трубы в виде столба, поднявшегося на высоту 20 м над уровнем моря. Это зрелище напоминало огромный фонтан, бьющий из спины гигантского кита. Выброс нефти составлял около 4000 т в сутки. Специальные спасательные суда по борьбе с выбросами нефти провели в жестокой схватке с природой более 7,5 суток. Только после этого удалось успокоить разбушевавшегося джинна. За эти дни в Северное море поступило около 30 000 т нефти.

Группа специалистов из лаборатории «Уоррен спринг» обнаружила, что отдельные нефтяные пятна под влиянием ветра распространились более чем на 16 миль от скважины. С вертолетов были зафиксированы нефтяные очаги даже в 30 милях от скважин в виде тонкой пленки.

О разливах нефти в море серьезно заговорили в 1967 г., т. е. четверть века назад, когда катастрофа американского танкера «Торри Кэньон» привлекла внимание многих специалистов и вызвала в Великобритании огромный общественный резонанс, поскольку стало ясно, что новая острая проблема уже не витает в воздухе, а опустилась прямо в океан. Нефтяное загрязнение приводит к глобальным изменениям в окружающей среде, о которых раньше предпочитали молчать. Общественность даже не подозревала, насколько все серьезно, но, воочию увидев массовую гибель рыбы, птиц, морских животных, забила в колокола. Ведь из танкера «Торри Кэньон» у берегов Великобритании вытекло 120 тыс. т нефти.

Прибрежные государства оказались перед лицом нового грозного явления – крупномасштабным загрязнением огромных морских площадей. Гидробиологи, гидрохимики и специалисты различных смежных наук провели широкие исследования в полевых и лабораторных условиях.

Вначале, естественно, мало кто был знаком с биологическими аспектами воздействия нефти на морскую жизнь. Однако большие массы выброшенной нефти на поверхности моря приводили к выводу о весьма значительном ущербе экологического характера.

К сказанному остается добавить, что беспечное человечество ежегодно оставляет океану около 10 млн. т нефти. За очень небольшой промежуток времени, с 1971 по 1981 г., зарегистрировано 13 379 кораблекрушений и случаев утечки нефти в воды Мирового океана. Если к этому добавить еще различные химические вещества, поступающие в океан при авариях, промышленных и бытовых стоках с берега, с речными водами и т. д., то можно представить, насколько многоцветен букет загрязнений, вносимых человеком. Антропогенный фактор в отдельных случаях достиг катастрофических размеров.

Ежегодно реки вносят в Мировой океан и морские бассейны в виде промышленных отходов 2 300 000 т свинца, 1 600 000 т марганца, 6 500 000 т фосфора и т. д. Количество железа, поступающего в виде отходов промышленных предприятий, достигло поистине сказочной цифры и равно половине мировой продукции стали.

Легенды и действительность

Мореплаватели в былые времена мало обращали внимания на загрязнение океана и атмосферы естественными источниками, хотя из опыта знали, как опасны вулканические извержения, землетрясения и другие природные явления, слабо изученные и в наши дни. Экологические «сюрпризы» тогда были весьма редки, но какие-то загадочные истории имели место и прежде.

Странная история произошла в 1890 г. с океанским парусником «Мальборо». Корабль с грузом вышел из Новой Зеландии в Англию, на борту находилось 23 человека экипажа и несколько пассажиров. Командовал парусником капитан Хид – опытный моряк. Последний раз «Мальборо» видели вблизи Огненной Земли, в этих зловещих, усыпанных рифами местах 300 дней в году свирепствует шторм...

В Англии парусник не появился. Решили, что он стал жертвой скал. Но история «Мальборо» не окончилась. Вот что пишут сведущие люди: спустя 23 года, в октябре 1913 г., близ Пунта-Аренас у берегов Огненной Земли, почти там же, где его видели в последний раз, снова появился «Мальборо». Корабль шел под всеми парусами! Глазам тех, кто поднялся на корабль-призрак, предстала странная и необъяснимая картина.

Парусник оказался невредимым. Все было на своих местах. Даже экипаж находился там, где ему положено быть на идущем судне: один человек – у штурвала, трое – на палубе у люка, десять – на вахте у своих постов и шесть – в кают-кампании. Казалось, людей сразила какая-то внезапная напасть. Вахтенный журнал был покрыт плесенью, и записи в нем были неразборчивыми. Выяснилось также, что на борту находятся останки только части экипажа «Мальборо». Что же случилось с остальными?

Летописцы накопили для потомков множество невероятных историй, произошедших в океане, на земле и в воздухе. При странных обстоятельствах исчезали суда, некоторые оставались в океане без

экипажа, у других на мачтах вспыхивали блуждающие огни, а по каютам бродили призраки...

Попав в экстремальные условия, потеряв управление, корабль по воле ветра и течений годами блуждал в океане, пока не разбивался о рифы или не погибал при сильном шторме. Подобные происшествия рождали великолепные легенды.

Зафиксированы также и многочисленные случаи необычного поведения морских обитателей, и даже случай их гибели на больших акваториях.

Занавес неизвестности может быть приподнят, если привести некоторые сведения, связанные с деятельностью вулканических извержений. На острове Мартинике в мае 1902 г. произошло сильное извержение вулкана, вызвавшее большое число смертных случаев среди населения близлежащих деревень. При исследовании вулканических газов оказалось, что в них велико содержание оксида углерода (II), около 1,6%. Это и послужило причиной гибели людей от удушья. Таким образом, газы, выделяемые при вулканических извержениях как на суше, так и на море, способны на значительных расстояниях погубить все живое.

Наиболее коварным газом является оксид углерода (II), поскольку он не обладает запахом, не растворяется в воде и его присутствие в воздухе распознать сразу не всегда удается.

Представьте, что корабль вошел в зону влияния подводного вулкана. Выделяемые удушливые газы при извержении способны мгновенно погубить экипаж. Обезумевшие от удушья люди могут броситься в воду. Вот разгадка исчезновения и гибели экипажей.

На всех животных и человека оксид углерода (II) действует как смертельный яд. Следует отметить, что из теплокровных животных более выносливыми являются звери, подверженные зимней спячке. А холоднокровные животные, например лягушки, рыбы, могут переносить приблизительно в 1000 раз большие количества оксида углерода (II), чем теплокровные. Вот почему китообразные могут погибнуть при сравнительно небольшой концентрации оксида углерода (II), которая, в сущности, не будет сказываться на поведении любых видов рыб.

При действии оксида углерода (II) являются весьма существенными два фактора: его концентрация и длительность действия.

Что же происходит в организме человека при действии оксида углерода (II)? Отравление оксидом углерода (II) возможно только через дыхательные пути. В легких он поглощается кровью и вытесняет из нее кислород. Наступает кислородное голодание тканей, в особенности клеток центральной нервной системы, наиболее чувствительных к недостатку кислорода. Допустимые нормы на производстве не превышают 0,03 мг/л. При кратковременных операциях концентрация может достигать 0,2 мг/л, но время работы в таких условиях следует ограничить 15–20 мин.

Оксид углерода (II), или, как часто называют его в быту, угарный газ (CO), попадает в атмосферу не только из природных источников, но и в значительных количествах выбрасывается в воздух промышленными предприятиями, загрязняя воздух наших городов. Современный автомобиль выбрасывает несколько видов ядовитых газов. Так как оксид углерода (II) наиболее распростра-

ненный и опасный для жизни человека газ, содержание его в среде стало своеобразным эталоном для сравнения загрязненности атмосферы различных городов и районов, а также для установления степени ядовитости выхлопных газов автомашин.

Загрязненность воздуха и воды промышленных городов

Несомненно, что еще в глубокой древности люди сталкивались с угарным газом (CO), но, не имея никакого представления о его действии на организм человека, приписывали различные случаи смертельного исхода сверхъестественным силам.

Впервые оксид углерода (II) в лабораторных условиях был получен французским врачом Ж. Лассоном в 1776 г. Далее в малых количествах оксид углерода (II) был обнаружен в земной атмосфере, найден в метеоритах. Спектроскопические исследования указали на присутствие оксида углерода (II) в окружении Солнца и комет. Чаще всего оксид углерода (II) встречается там, где существуют условия для неполного сгорания веществ, содержащих углерод.

Различные промышленные предприятия загрязняют весьма интенсивно большими количествами угарного газа атмосферный воздух. Источником оксида углерода (II) являются и выхлопные газы двигателей, содержащие 2–10% CO, а также табачный дым – 0,5–1% CO.

Проблема борьбы с загрязнением атмосферного воздуха промышленных городов оксидом углерода (II) и другими вредными веществами стоит сейчас крайне остро. Широко известна трагедия, постигшая Лондон зимой 1952 г. В период безветрия и температурной инверсии лондонский воздух очень скоро превратился в ядовитую смесь удушливых газов. Население города оказалось в крайне тяжелом положении. Больницы были переполнены пострадавшими, несколько тысяч человек погибло. Не менее тяжкие катастрофы не раз надвигались и на Нью-Йорк.

В нашей стране многое делается для сохранения чистоты воздуха над крупными городами, но успехи наши скромны, а порой итоги просто печальны. Ни для кого не секрет, что с ростом индустрии количество выбросов промышленных отходов в атмосферу растет. Это приводит к изменению климатических условий и к разрушению зданий, сказывается на здоровье людей.

Вредное влияние на растительность оказывает пыль, содержащаяся в загрязненном воздухе. Покрывая листья, она затрудняет поглощение углекислого газа (CO_2) – оксида углерода (IV) растениями и выделение кислорода. Особенно вредят растительности выбросы заводов цветной металлургии. Так, значительные повреждения растений, вызванные действием оксида серы (IV), наблюдались на расстоянии 17 км от свинцовоплавильных заводов в США.

Особенно опасна для здоровья людей загрязненность воздуха радиоактивными производственными отходами, а также радиоактивными веществами, выделяющимися при испытании атомного и водородного оружия. Содержащая радиоактивные вещества пыль уносится воздушными течениями, загрязняя поверхность почвы на большом расстоянии. Установлено, что облако радиоактивной пыли может пе-

сколько раз обойти вокруг земного шара, постепенно уменьшаясь в результате рассеивания и осаждения, которые усиливаются во время атмосферных осадков.

Вот почему именно сейчас встает вопрос о сохранении озонового экрана, защищающего нашу жизнь от космической радиации. Ученые, обеспокоенные будущим состоянием атмосферы, задают вопрос: не увеличится ли содержание в атмосфере углекислого газа и оксида углерода (II) до опасных для жизни людей пределов? Исследования показали, что повышается запыленность атмосферы и это вызывает ее охлаждение. Однако преобладает другой процесс, связанный с ростом содержания углекислого газа, который приводит к повышению температуры поверхности земли и атмосферы. Если не воздействовать разумно на окружающую среду, то не исключено, как считает академик И. В. Петрянов, что повышение температуры на земной поверхности достигнет таких пределов, когда жизнь для людей станет уже невозможной.

Тот урон, который приносит недостаточная борьба с загрязнением атмосферы и воды, уже сейчас достаточно ощутим.

Имеются сообщения, что за последние полвека дымовые газы, выброшенные предприятиями Афин, а также выхлопные газы автомобилей нанесли знаменитому творению античных зодчих – Акрополю больше ущерба, чем действие землетрясений, ветров, солнца и дождей за две с половиной тысячи лет. И не удивительно, что на улицах Токио можно подышать кислородом в специальных будках за плату, а в Лондоне, например, в дни безветрия из-за смога городские власти вынуждены закрывать школы.

Вот какие экологические «сюрпризы» подстерегают нас!

В промышленности уже начали разрабатываться и создаваться замкнутые технологические циклы, все токсичные растворы собираются в абсолютно герметичных отстойниках и, пройдя систему фильтров, поступают в очищенном состоянии к потребителю.

Заводские трубы и здоровье людей

Уже многие тысячелетия человек осваивает землю. В средние века наибольший урон человечеству приносили войны, а в наше время первенство принадлежит болезням. Для жизнедеятельности организма человека требуются прежде всего питательные вещества и вода. Однако человеку нужен еще и воздух.

Процесс дыхания непрерывен, и минутный объем дыхания человека 5–8 л. Известно, что одним воздухом дышать лучше и легче, а другим хуже и труднее.

Жители больших индустриальных городов находятся в гораздо худшем положении, чем те, кто живет в деревнях и селах. Городской житель вынужден довольствоваться загрязненным воздухом. Ведь ежегодно сотни миллионов тонн оксидов углерода, азота, серы выбрасываются в воздушные бассейны промышленных центров. В настоящее время усилия направлены на очистку поступающих в атмосферу выбросов вредных веществ.

Основную массу этих выбросов составляют дымовые газы, образующиеся при сжигании топлива в теплоэлектроцентралях, в паровозных и судовых топках и пр.

Предприятия металлургической, химической, цементной и других отраслей промышленности выбрасы-

вают в атмосферу огромные количества пыли, сернистых и других вредных газов, выделяющихся при различных производственных процессах (производстве чугуна, стали, дроблении и обжиге серного колчедана – сырья для получения серной кислоты, размоле и обжиге сырья в цементном производстве и т. п.).

Улетучиваются в воздух многие тонны ценных органических растворителей, попадают в атмосферу в виде пыли и дорогостоящие металлы: цинк, титан, вольфрам, молибден, свинец, олово, а также наиболее опасные для жизни человека вещества, такие, как фтор, соляная кислота, хлор и др.

Для сопоставления различной степени загрязнения атмосферы и выбросов необходимо было найти своего рода эталон сравнения. Таким эталоном и стал оксид углерода (II). Для сравнения загрязнения атмосферы различных городов всю суммарную вредность ядовитых веществ приравнивают к определенному количеству оксида углерода (II). Этот суммарный показатель вредности, или, как его называют, эквивалентное содержание оксида углерода (II), дает возможность сравнивать не только загрязнение отдельных районов, но и «качество» отработанных газов, выбрасываемых автомобилями и различными установками, где применяются двигатели внутреннего сгорания. Достаточно сказать, что автомобиль выбрасывает в выхлопе до двухсот различных компонентов, из них половина вредна для человека.

Большой вред для здоровья представляют содержащиеся в некоторых промышленных выбросах коксохимического, металлургического производства сажа и смолистые соединения, поступающие в воздух при сгорании углей и нефти. В этих отходах содержатся канцерогенные вещества, которые могут вызывать образование в организме злокачественных опухолей.

О чистом воздухе и современном автомобиле

С увеличением числа автомобилей улицы городов все больше наполняются выхлопными газами. Вредность их очевидна. Особенно загрязняют воздух плохо отрегулированные двигатели автомашин. В настоящее время только 10–15% автомобилей отрегулированы достаточно тщательно, остальные же выбрасывают в атмосферу в 3–5 раз больше нормы оксида углерода (II).

В санитарных правилах установлена для каждого вредного вещества определенная концентрация его содержания в воздухе. Для оксида углерода (II), например, допустимое количество составляет 1 мг на 1 $м^3$ воздуха, а для оксидов азота – всего лишь 0,1 мг на 1 $м^3$.

В настоящее время в воздухе на крупных перекрестках содержание оксида углерода (II), оксидов азота значительно превосходит все допустимые нормы. Однако специалисты полагают, что загрязнение воздуха выхлопными газами достигло максимума и в дальнейшем будет уменьшаться. Человечество сейчас стоит на пороге полного переоснащения автомобильного парка: безвредные электрические, паровые и другие двигатели XXI в., несомненно, вытеснят современные бензиновые и дизельные как далеко несовершенные и малоэкономичные. Но, к сожалению, конкретные сроки этого переоснащения не измеряются ближайшими десятилетиями. Однако, как бы мы ни регулировали дви-

гатель, освободиться полностью от оксида углерода (II) и других вредных компонентов в выхлопе автомашин, конечно, не удастся. Идеально работающий двигатель дает 1,5–2% оксида углерода (II). Поэтому для полного его поглощения разработаны специальные устройства для улавливания ядовитых примесей – нейтрализаторы. Они по своему устройству и принципу действия напоминают обычный противогаз. Токсичные газы в них могут поглощаться как жидкими, так и твердыми веществами.

Эти приборы способствуют полному сгоранию горючей смеси и снижению содержания в отработанных газах оксида углерода (II), углеводородов и других компонентов, а также устранению неприятного запаха газов. Работа прибора основана на принципе каталитического беспламенного окисления (дожигания) продуктов неполного сгорания топлива.

Нейтрализаторы устанавливаются на пути выхода отработанных газов в атмосферу. В недалеком будущем каталитические нейтрализаторы займут одно из первых мест в борьбе за обезвреживание отработанных газов.

Одним из средств борьбы с загрязнением атмосферы может служить перевод автомобилей на использование в качестве горючего сжиженного газа вместо бензина. Сжиженный газ полнее сгорает в двигателе, благодаря чему в атмосферу выбрасывается меньше токсичных веществ. Напомним, что допустимое содержание вредного токсичного вещества – оксида углерода (II) – в отработанных газах автомобиля должно быть не более 2%.

Резкому снижению загрязненности воздуха помогают регуляторы разрежения, обеспечивающие подачу в цилиндры двигателя дополнительного воздуха, что способствует более полному сгоранию топлива.

Экологически чистым автомобильным топливом может стать электричество. Ограничения в этой области связаны с трудностью создания экономически выгодного электромобиля. Существующие сегодня электромобили могут передвигаться не более чем на 100–120 км, это делает сферу их применения весьма ограниченной.

В США наиболее перегружен автотранспортом штат Калифорния, и жители его умело решают проблему загрязнения воздуха выхлопными газами. Разработан новый, более эффективный нейтрализатор, который будет устанавливаться на всех автомобилях. Намечено к 2003 г. снизить выход вредных выхлопных газов на 70%. В Калифорнии уже сейчас имеется 30 тыс. электромобилей (дальность маршрута достигает 120 км), они используются для обслуживания магазинов, различных предприятий и т. д. В 2025 г. есть основания предполагать, что электромобили составят 50% городского автотранспорта. За Калифорнией последуют и другие штаты. Очистке воздуха в крупных индустриальных городах США уделяется в настоящее время очень большое внимание.

Наиболее успешно на сегодняшний день решаются вопросы использования для автотранспорта синтетического топлива на биологической основе, проще говоря, в качестве топлива применяется спирт. Тот самый этиловый спирт, который в нашей стране находит гораздо более совершенное применение, нежели сжигание его в двигателях внутреннего сгорания, как это делает Бразилия.

Интересно отметить, что Бразилия к 1983 г. производила 4,5 млрд. л (около 1,2 млрд. галлонов) спиртового моторного топлива на 280 дистилляционных заводах, расположенных в сельской местности, поскольку для изготовления спирта использовался сахарный тростник. Этот вид горючего обеспечил 25% потребностей в автомобильном топливе, а сахарные заводы стали вытеснять нефтеперерабатывающие, от которых страна традиционно зависела. Вот так Бразилия решает важнейшие транспортные проблемы и улучшает экологическую обстановку в городах, загруженных автотранспортом.

В перспективе для полного устранения загрязнения воздуха автомобильный и автобусный транспорт будет заменен электрическим транспортом (троллейбусы), предусмотрено также внедрение автомобилей на электрической тяге (электромобили).

Уже в настоящее время ряд основных магистралей железнодорожного транспорта переведен на электрическую тягу: дымящие паровозы заменены электровозами. В дальнейшем десятки тысяч километров железных дорог будут электрифицированы.

Содружество природы и человека в борьбе с загрязнением воздуха и воды

Давно известно, что в природе непрерывно идут процессы самоочищения. Эти процессы помогают нейтрализовать большое количество различных вредных веществ на суше и на море. Но никакие процессы самоочищения не помогут, если к природным богатствам относиться бесконтрольно и расточительно.

В настоящее время вода и воздух составляют предмет пристального внимания и изучения специалистов по многим научным направлениям. Надо сказать, что очистные сооружения нередко бывают дороже основного производства, поэтому необходимо разрабатывать такие технологические циклы, чтобы можно было использовать все вредные отходы производства, а не выбрасывать их. Даже самый приблизительный анализ развития современной промышленности показывает, что загрязнение окружающей среды связано с интенсификацией технологии, активным наращиванием мощностей и сосредоточением многих предприятий в одном районе. Такое положение неизбежно ведет к увеличению и концентрации ядовитых выбросов в атмосферу. Поэтому принимаемые сейчас меры своевременны и крайне важны. Весьма актуально звучит сегодня выражение: «Или люди сделают так, что в воздухе станет меньше дыма, или дым сделает так, что на земле станет меньше людей».

Как же бороться с загрязнениями? Пока еще организация «беструбных» и «бессточных» заводов – дело будущего. Существуют проекты создания надувных труб из полимерных материалов высотой до двух километров или вывода отбросов по трубопроводам на большие расстояния в безопасную зону. Несомненно, что в дальнейшем будут наконец созданы такие аппараты и разработаны такие замкнутые технологические циклы, что ни одного грамма токсичного вещества не сможет попасть в окружающую среду из абсолютно герметичных аппаратов. Конечно, так будет, но как обстоит дело теперь?

Возникает вопрос: а хватает ли

чистого воздуха для разбавления вредных выбросов в атмосфере?

Вот здесь-то и следует вспомнить о процессах самоочищения, происходящих в природе. Если бы таких процессов не существовало, то, несомненно, атмосфера уже давно была бы непригодной для жизни. В природе происходят такие процессы, которые способны в самый короткий период выбросить из недр земли миллионы и миллиарды тонн ядовитых веществ. Взять, к примеру, вулканы, которые почти мгновенно превращают огромные массы чистого воздуха в ядовитую смесь, непригодную для дыхания любого живого организма. Сопоставим по величине загрязнения атмосферы, вызванные производственной деятельностью человека, с вредными выбросами в результате природных явлений. Так, в атмосферу ежегодно попадает около $22 \cdot 10^7$ т оксида серы (IV), причем лишь третья часть может быть отнесена за счет промышленного загрязнения. Природные источники за год выделяют $77 \cdot 10^7$ т оксида азота (IV), а на долю производства приходится $53 \times \times 10^6$ т. Заводы, автомобили и электростанции к «ядовитому букету» добавляют еще $304 \cdot 10^6$ т оксида углерода (II) в год, и столько же падает на долю природных процессов.

В настоящее время различные вредные вещества, выбрасываемые предприятиями, необходимо выводить на достаточную высоту в атмосферу (рис. 44) далеко за пределы городской черты.

Оригинальная идея создания надувных труб-дирижаблей, вернее, газонаполненных труб полужесткой конструкции предложена профессором И. Л. Варшавским.

Такие трубы вполне могут использоваться промышленными предприятиями, и стоимость их в 2–3 раза дешевле стальных и кирпичных. Эти трубы могут быть любой длины и даже превышать 1000 м. Легкая надувная труба из современных полимерных материалов дает возможность быстро ее монтировать и в случае необходимости перевозить на значительные расстояния (рис. 45). Не исключено, что одной трубой могут пользоваться несколько предприятий.

Высокие дымовые трубы (100–200 м) усиливают тягу и улучшают горение. Газы и зола выбрасываются ими в более высокие слои атмосферы, разбавляются в воздушном океане и выпадают на землю на более далеком расстоянии от населенного пункта.

Современная техника располагает весьма эффективными средствами, позволяющими в значительной мере освободиться от вредных примесей, содержащихся в промышленных выбросах. К ним относятся, например, золоуловители, задерживающие золу из дымовых газов.

Для очистки воздуха от радиоактивных загрязнений применяют химические поглотители и фильтры, представляющие собой различные органические и неорганические материалы.

Известно, что в черной металлургии ежегодно выбрасывается в воздух вместе с доменными газами в виде пыли большое количество руды (около 6 млн. т), на цементных заводах 10% готовой продукции выбрасывается в атмосферу в виде тончайшего порошка.

Улавливание этих отходов и их использование в народном хозяйстве дали бы определенный экономический эффект. Возможно, через 10 лет чистота воздуха наших городов

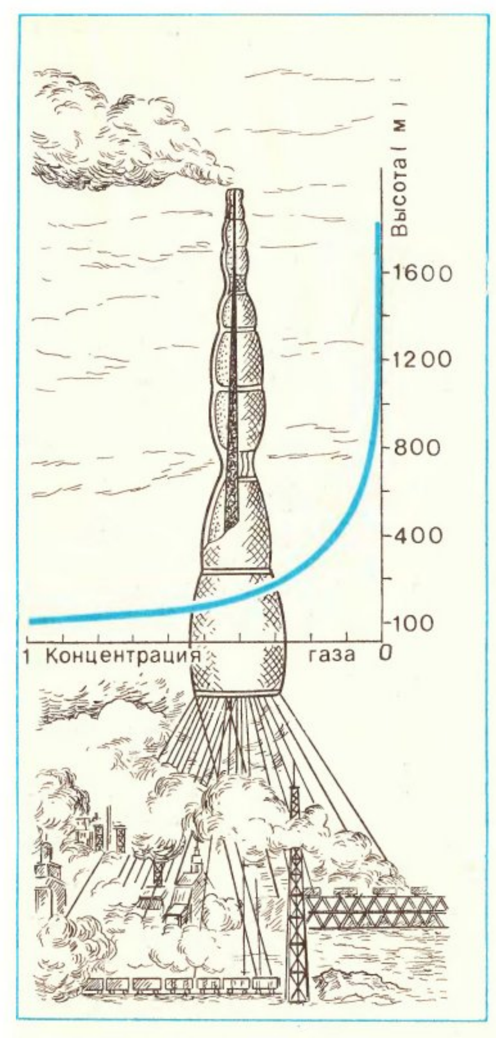


Рис. 44. Зависимость концентрации вредных примесей в воздухе от высоты их вывода в атмосферу

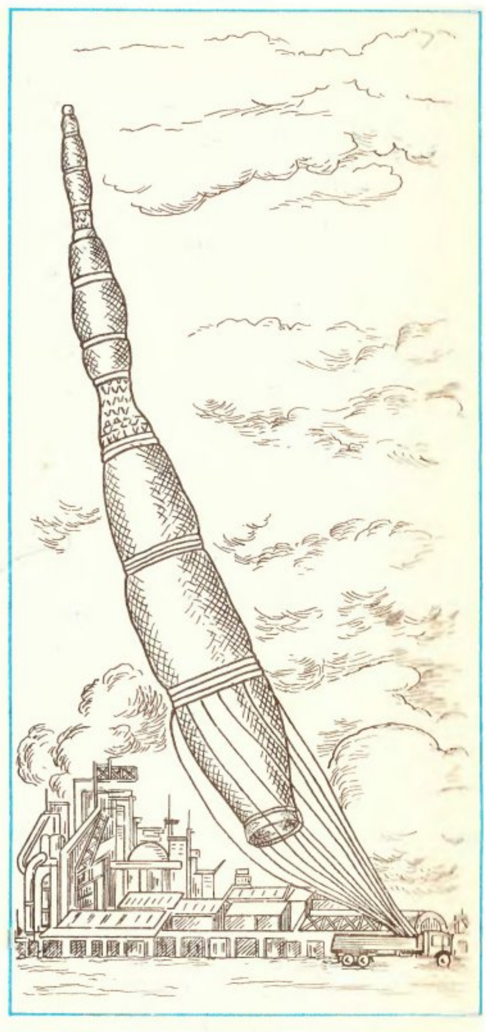


Рис. 45. Надувная труба из полимерных материалов

будет полностью удовлетворять самым строгим медико-биологическим требованиям, а в 2000 г. загрязнение снизится в 40–50 раз по сравнению с тем, которое наблюдается теперь в атмосфере крупных индустриальных городов.

Однако на сегодня проблема загрязнения воздушной среды в современных промышленных центрах весьма злободневна. Один из крупнейших индустриальных городов мира – Токио называют «задыхающейся столицей». Положение не спа-

сают даже кислородные автоматы для пешеходов, расставленные в большом количестве на улицах. Да разве им под силу соревнование с ультрасовременными предприятиями столицы, выбрасывающими в атмосферу 1,7 млн. т вредных газообразных продуктов! Не отстает и городской транспорт, он ежедневно поставляет 700 тыс. т оксида углерода (II) в общегородскую копилку загрязнений. Выхлопные газы от двух миллионов столичных автомобилей разрушают природу, отравляют среду, являются источником всевозможных заболеваний.

Япония немногим перещеголяла европейские страны. Достаточно привести такой курьезный случай, но, увы, заставляющий серьезно задуматься о всей трагичности экологического дисбаланса в природе.

В зоопарке города Дюссельдорфа в 1974 г. можно было видеть... Кого бы вы думали? Обыкновенного майского жука! Этот экспонат был выставлен для всеобщего обозрения в сопровождении весьма поучительного комментария: «В Рурской области встречается исключительно редко, ибо очень чувствителен к загрязнению окружающей среды».

Вот каковы результаты активного, но необдуманного вмешательства в очень хрупкий и трудно восстанавливаемый при больших нарушениях механизм экологического равновесия в окружающей нас природе. В крупнейших промышленных центрах Европы и Американского континента с высокоразвитой индустрией много делается и уже сделано для защиты природы от антропогенного воздействия.

Нам следует у них многому поучиться, если мы действительно собираемся не на словах, а на деле сохранить и приумножить, а в отдельных случаях восстановить экологический баланс, устранив предпосылки для экологических «сюрпризов» на обширной территории нашей страны.

Мы должны в преддверии 2000 г. дышать чистым воздухом, пользоваться не загрязненной водой и наслаждаться удивительной природой, пока еще сохранившейся в нашей стране!

О. К. Бордовский

НЕЗРИМЫЙ ЛИК ОКЕАНА

(или некоторые проблемы химии его вод)

Океан... Стоит произнести это магическое слово, и перед мысленным взором предстанет безбрежная водная ширь, покрытая буграми вздыбленных волн и белая от пены и брызг или зеркально-гладкая, медленно колышущаяся и переливающаяся всеми цветами спектра в лучах заходящего солнца.

Воды океана покрывают большую часть поверхности Земли, и когда говорят об океане, то кажется, что в нем все огромно и беспредельно. В океане находятся глубочайшие впадины, в его водах водятся самые крупные животные, в нем сосредоточена подавляющая часть запасов воды нашей планеты. Оценка количеств химических элементов, растворенных в его водах, или минеральных запасов дна так же поражает наше воображение. И, однако,

океан неисчерпаем. Это огромный и хорошо энергетически сбалансированный механизм, который сформировался и существует на протяжении большей части геологической истории Земли.

Океан разнообразен по своей природе: пустынные, мало заселенные живыми организмами тропические области сменяются зонами более обильной жизни умеренных широт, а относительно разряженная жизнь вод открытого океана сгущается у побережий и островов.

Жизнь в океане охватывает всю водную толщу, включая максимальные глубины и поверхность донных осадков, и ее распределение не хаотично, а вполне закономерно. Недаром успешно развивается представление о биологической структуре океана, заложенное академиком Л. А. Зенкевичем. Мировой океан представляет собой наиболее обширную область биосферы Земли. Уместно напомнить, что основоположник учения о биосфере академик В. И. Вернадский считал, что «вся химия океана больше всего меняется жизнью. Один химический состав воды океана не может сам по себе объяснить даже важнейших химических реакций гидросферы».

Обычно путешественников восхищает лазурный цвет воды моря. Но совершенно иначе оценивает цвет воды гидробиолог: лазурные и прозрачные, интенсивно синие воды океана – это воды биологической пустыни, в которых очень мало животных, и, следовательно, они не интересны для промысла. Напротив, зеленоватые воды – обычно воды, насыщенные жизнью. А гидрохимик, со своей точки зрения, скажет, что в первом случае в воде мало таких необходимых питательных веществ, как соединения азота, фосфора, кремния; во втором случае, напротив, их много и именно они обусловили плодородие вод.

Но теперь в океане часто можно встретить и менее приглядную картину – огромные радужные пятна нефти, куски пластмассы, бутылки и т. д. Даже попадая на острова, удаленные от судоходных трасс, путешественник рискует испачкать ноги в мазуте на «девственном» коралловом пляже, а в случае кораблекрушения современные робинзоны найдут на побережье много необходимых предметов – обувь (правда, как правило, разрозненную), пластмассовую посуду, различную тару и пр. Загрязнение океана – это очень серьезная и грозная проблема, и, к сожалению, она малоприятна не только в эстетическом плане.

Всем известно, что океан влияет на климат – теплые течения смягчают климат, холодные, напротив, охлаждают его. Менее известно, что океан влияет на климат и другим путем – регулируя количество углекислоты в атмосфере – этого «теплового экрана».

Развитие цивилизации оказывает все более заметное влияние на природные геохимические циклы ряда элементов. В частности, пока еще неизбежным отходом человеческой деятельности является выброс в атмосферу двуокиси углерода. Начиная с 50-х годов уже инструментально фиксируется увеличение концентрации CO_2 в атмосфере. Поскольку наиболее подвижные запасы углерода сосредоточены именно в атмосфере и океаносфере и между ними постоянно осуществляется активный обмен, накопление CO_2 в атмосфере далеко не безразлично для океана. Считается, что океан поглощает около половины «антропогенного» CO_2 и тем самым оказывает буфер-

ное влияние на его накопление в атмосфере. Кроме того, в океане есть механизмы стока – аккумуляции углерода в донных осадках и вывода его из подвижного фонда на продолжительное, геологического масштаба время. Однако накопление CO_2 в водах океана влияет на всю карбонатную систему – систему, наиболее важную в экологическом плане. Жизнь в океане существует в довольно узком диапазоне щелочных условий, и «подкисление» среды, связанное с поглощением избыточных масс CO_2, небезразлично для биоты, в первую очередь для организмов, аккумулирующих карбонат кальция. Можно сказать, что если для биоты суши накопление CO_2 в атмосфере кое-кто рассматривает как благоприятное обстоятельство, то для океана это вызовет скорее обратные последствия. Глобальное изменение pH должно сказаться и на формах миграции многих элементов. К сожалению, такие аспекты проблемы редко обсуждаются и наибольший интерес проблема накопления CO_2 в атмосфере вызывает у климатологов в связи с так называемым парниковым эффектом – потеплением климата и связанными с этим неблагоприятными последствиями.

Определенную роль играет океан в снабжении атмосферы кислородом, и не случайно его называют легкими нашей планеты.

Важным показателем химического здоровья природных вод является содержание свободного растворенного кислорода. Для нормальной жизнедеятельности населения океана необходимо присутствие кислорода, а при его отсутствии или малых содержаниях процессы жизнедеятельности большинства организмов угнетаются и получают развитие более примитивные бактериальные формы.

Кислород является широко распространенным элементом, но благодаря своей химической активности легко вступает в соединения с другими элементами, и поэтому его сравнительно немного в свободном состоянии.

В наибольшем количестве свободный кислород сосредоточен в атмосфере, где его запасы в 160 раз превышают количество свободного кислорода в океане. Между этими геосферами постоянно происходят процессы обмена кислородом, и в конечном итоге океан, так же как и растительность суши, является источником свободного кислорода для атмосферы.

За счет фотосинтеза водорослей в водах океана ежегодно образуется порядка 160 млрд. т кислорода. Однако подавляющая часть его (98%) в связи с биохимическим потреблением кислорода идет на окисление этого вновь созданного органического вещества и опять связывается в виде CO_2. Только та часть кислорода, которая не расходуется на окисление органического вещества, выходящего из биотического круговорота океана и захоранивающегося в донных осадках, может поступать в конечном итоге в атмосферу. Эта величина не превышает 2% от кислорода, продуцируемого фотосинтетическими водорослями, и составляет около 6 млрд. т. В то же время потоки кислорода между океаном и атмосферой достигают больших значений, но конечный итог между «вдохом» и «выдохом» океана, как видим, невелик по сравнению с общим количеством продуцируемого кислорода – этого непременного отхода (метаболита) фотосинтетических процессов.

Но Мировой океан – это не только масса воды, поражающая своей грандиозностью и величием. Это и огромное количество веществ, находящихся в растворенном состоянии, в виде коллоидов, а также входящих в состав взвешенных частиц и населяющих воды многочисленных организмов. Именно присутствие в морских водах натрия, хлора и других элементов придает им особые физические свойства, существенно влияющие на циркуляцию вод, создает необходимые условия для развития и обитания морских – солоноводных организмов, придает океанским водам черты, существенно отличающие их от вод суши.

Что же отличает природную воду? Прежде всего наличие в растворе целого ряда соединений. Вода как прекрасный растворитель, соприкасаясь с различными горными породами, минералами и газами, растворяет их. Это сообщает ей иные, более активные свойства как растворителю. Но в природной воде, помимо растворенных веществ, присутствуют взвешенные минеральные и органические частицы. На границах раздела вода – твердое тело возникает ряд сложных взаимодействий: растворение частиц, сорбция веществ из раствора, ионный обмен и др. Взвешенные частицы находятся в непрерывном движении, следуя вместе с водными массами и одновременно увлекаемые силами гравитации ко дну. Время их нахождения в гидросфере весьма продолжительно.

Помимо взвешенных частиц, в водах океана непрерывно происходит выделение пузырьков газа. На границе раздела вода – газ идет фракционирование и концентрирование веществ. Движение газовых пузырьков направлено к поверхности океана, и, выходя в атмосферу, эти пузырьки лопаются, захватывая и увлекая в приводные слои воздуха ряд соединений. В частности, это один из механизмов «солевого дыхания» океана – перенос солей из воды в атмосферу и далее на сушу.

На границе вода – атмосфера благодаря поверхностному натяжению морская вода обладает иными свойствами, и концентрация многих веществ в поверхностной пленке заметно выше по сравнению с «подстилающей» водой. Концентрирование веществ на поверхности океана, в том числе таких загрязнителей, как нефть, в свою очередь отрицательно влияет на «газовое» и «солевое» дыхание океана – обмен газами и солями с атмосферой, а также на специфическое население этой пленки – нейстон.

Не менее сложные условия существуют на другой границе раздела – океан – дно. Донные осадки представляют собой смесь минеральных частиц и воды – суспензию, в которой на долю жидкой фазы – пропитывающей их воды – обычно приходится подавляющая часть. Минеральные компоненты осадка, а также содержащиеся в нем органические вещества под воздействием «донного населения» (для которого последнее служит пищей) и обменных реакций с жидкой средой существенно изменяют физико-химические и химические свойства осадков. В соответствии с новыми условиями среды происходят изменения органических и минеральных соединений, их частичное перемещение – миграция. Изменение концентраций ионов в жидкой фазе осадков вызывает активный диффузионный обмен между придонными водами и дном и тем самым придает иные химические свойства придонным водам.

Однако наиболее действенной силой, влияющей на химию океана, является его живое население. Используя энергию солнечного света и минеральные компоненты вод, растительные организмы (фитопланктон) в поверхностных, достаточно освещенных водах океана создают растительную биомассу – «первопищу» океана, концентрируя и связывая в составе своих тел широкую группу растворенных биогенных соединений углерода, азота, фосфора и кремния. Естественно, что для осуществления фотосинтеза в океане, так же как и на суше, необходимо наличие этих биогенных соединений – «минеральных удобрений» в концентрациях не ниже определенного уровня.

Созданное в результате фотосинтеза органическое вещество является тем пищевым резервом – «первопищей», – от которого зависит обилие всего остального населения океана, и пищевые отношения между организмами – пищевая зависимость одних организмов от других – связывают население вод и дна в единую пищевую (трофическую) сеть. В результате выедания первично созданного органического вещества – фитопланктона, естественного отмирания, метаболизма, бактериального распада отмерших клеток и продуктов выделения организмов связанные в процессе продуцирования в органические соединения биогенные вещества вновь возвращаются в исходное растворенное состояние. Но их освобождение (регенерация) осуществляется в ряд стадий, и уже не только в пределах поверхностной зоны, где они потребляются при продуцировании, а благодаря погружению органических остатков, заключающих в себе биогенные элементы, значительно глубже. Выедание и распад синтезированного органического вещества, регулярные перемещения огромных масс организмов, их жизнедеятельность, дыхание – все это отражается на химических условиях вод. Если в поверхностных водах в зоне фотосинтеза происходит поглощение (связывание) биогенных элементов, углекислоты и выделение эквивалентных количеств кислорода, то ниже идет обратный процесс – связывание кислорода в виде CO_2 в результате его биохимического потребления, переход биогенных элементов в раствор, их накопление в воде – аккумуляция. Эти процессы в свою очередь отражаются на концентрации водородных ионов, окислительно-восстановительных условиях вод, соотношениях элементов карбонатной системы и некоторых других характеристиках.

Таким образом, компоненты океанической воды постоянно находятся в сложном взаимодействии; взаимодействия ионов в растворе, поглощение и выделение газов, процессы ионного обмена на границе фаз между твердыми частицами и раствором, растворение минеральных частиц, образование и распад коллоидов, синтез и минерализация органических соединений, выделение и поглощение веществ различными организмами – вот далеко не полный перечень процессов, одновременно происходящих в водной толще. Если еще вспомнить, что в воды океана с материков, из атмосферы и из недр земли непрерывно поступают самые различные химические соединения и дно его постоянно обновляется благодаря новообразованиям океанской коры в рифтовых зонах срединных хребтов, а старое дно уходит под континенты в зонах надвига и что Мировой океан представляет

большую часть биосферы Земли, то вызывает изумление гармоническая слаженность этих процессов, сложное динамическое химическое равновесие в системе.

Постоянство соотношений между главными ионами морских и океанских вод свидетельствует о хорошей перемешанности, а стабильность солевого состава в течение по крайней мере 600 млн. лет геологической истории Земли говорит об издавна сложившемся химическом равновесии, способности при самых различных воздействиях поддерживать свое постоянство.

В настоящее время человечество все в большей мере связывает перспективы своего развития с освоением ресурсов Мирового океана. Большая часть брома, значительная доля магния и поваренной соли в настоящее время извлекается из морских вод; расширяется разработка морских нефтяных месторождений, имеются смелые, экономически обоснованные проекты добычи марганца с океанического дна в виде концентрированных форм его нахождения (марганцевых конкреций).

Однако чтобы активное вмешательство человека в слаженные в масштабах геологического времени процессы химического баланса океана не вызвало необратимых пагубных последствий, теперь как никогда необходимо глубокое знание «химической жизни» океана. Но химические процессы, протекающие в океанических водах, далеко не всегда проявляются в изменениях внешних признаков вод. Обычно эти изменения раскрываются с помощью тонких химических анализов. Правда, иногда и на основании внешних признаков (цвет воды, мутность и т. д.) можно говорить об идущих в ней химических (вернее, биохимических) процессах. Часто многое могут сказать запахи моря.

«Кальяоский маляр» или «выдох» океана

Белоснежный лайнер приближался к побережью Перу. Многочисленные туристы толпились на палубе, наблюдая огромных, ярко окрашенных медуз в голубовато-серых, маслянистых водах на подходе к порту Кальяо. Ветер дул в сторону берега, и ничего не предвещало никаких неприятностей. Правда, когда судно швартовалось у причала в порту, многие почувствовали неприятный запах. Но в портах редко когда бывает хороший воздух. Никого это не беспокоило, и туристы готовились утром поехать в столицу Перу – город Лиму. Там должны были начаться пышные богослужения и процессии в связи с Рождественскими праздниками. Однако утром туристы были поражены видом своего красавца-лайнера. Вместо сияющих белизной бортов и палубных надстроек они увидели грязно-серые поверхности, и повсюду их преследовал запах сероводорода. «Кальяоский маляр» на славу потрудился этой ночью. Так они впервые познакомились с явлением «*Эль-Ниньо*».

Океан представляет собой единое природное тело, и поэтому изменение одних свойств вод (например, физических) неизбежно сказывается на нарушении других – биологических, химических и в конечном счете геологических условий.

Так, в одном из богатейших рыбопромысловых районов мира, в юго-восточной части Тихого океана, у побережья Перу, время от времени происходят катастрофические явления. Вторгшиеся с севера от экватора теплые, менее соленые и с мень-

шим содержанием кислорода воды перекрывают и оттесняют к берегу холодные, богатые рыбой и другими организмами воды прибрежного Перуанского течения. Это явление, «Эль-Ниньо» (в переводе «дитя, младенец», поскольку оно обычно приходится на Рождество), резко нарушает сложившееся природное равновесие. В теплых вторгшихся водах развиваются в больших количествах иные организмы, придающие водам бурую окраску (так называемый «красный прилив»). Эти организмы не используются как пища другими животными, их выделения отравляют воду, гибнет огромное количество рыбы, а вместо кислорода в воде появляется сероводород, причем он выделяется в атмосферу настолько интенсивно, что, соединяясь с ингредиентами красок, «окрашивает» белые надстройки судов и стены прибрежных домов в черный цвет. (Это изменение окраски жители порта Кальяо называют «Кальяоский маляр».) Птицы, питавшиеся рыбой, гибнут и покидают эти места. В районах гнездовий – на островах – уменьшается количество птичьего помета – ценного удобрения гуано, широко экспортируемого Перу. В гуано содержится 10–20% фосфора, азота, и оно использовалось в качестве удобрения еще коренными жителями Южной Америки – в эпоху инков. Накопление гуано на отдельных островах достигает 160 кг на 1 м^2 поверхности в год. Полагают, что в прибрежной зоне Перу обитает более 30 млн. морских птиц, питающихся рыбой. Таким путем из моря на сушу переправляются значительные количества фосфора и азота. В среднем каждая птица потребляет 300 г рыбы ежедневно. На дне отлагаются большие количества органических остатков, разложение которых создает резко восстановительные условия в придонных водах и губит донное население.

Приход теплых вод обычно дополняется сильными дождями, которые в условиях засушливого и пустынного побережья усугубляют катастрофу...

«Эль-Ниньо» повторяется систематически, с периодами около 7 лет и причиняет экономике Перу большие убытки. Считается, что одна из возможных причин этого – ослабление пассатных ветров и как реакция океана на это отток нагнанных на запад этими ветрами в экваториальной зоне теплых вод на восток. Пример этот показывает, насколько все взаимосвязано в океане и как необходимо взаимодействие между всеми направлениями науки, изучающей океан.

«Черные курильщики» – оазисы жизни на дне океана

В конце 80-х годов на дне Тихого океана, в зоне раздвижения дна и новообразования океанской коры – в рифтовой зоне подводного хребта, были обнаружены источники энергии хемосинтеза, связанные с выходами термальных вод.

В 1977 г. погружаемым исследовательским аппаратом «Элвин» на расстоянии около 380 км от Галапагосских островов на глубине 2500–2700 м были обнаружены на дне скопления богатейшей теплолюбивой фауны. Наблюдатели Д. Корлисс и Р. Баллард увидели, что сотни моллюсков покрывали лаву плотным покровом, никогда доселе не виданным на таких глубинах. За пределами гидротермальных источников только случайные беспозвоночные оживляли голый базальт. Эти «оазисы жизни» среди холодных

(около +2 °С) и лишенных света вод поражали не только обилием разнообразных организмов, но и их гигантскими размерами. Везде на глубинах, за исключением «оазисов», жизнь становится все беднее по мере погружения на глубину. Было обнаружено, что скопления организмов строго приурочены к выходам горячих вод из трещин в недавно излившихся лавах рифтовой зоны. Эти подушкообразные лавы сформировались во время вулканических излияний, когда расплавленная порода выдавливалась через трещины. По мере застывания лавы поверхность ее растрескивалась, открывая новые трещины, по которым могли циркулировать морские воды. Эти лавы часто имеют черные стекловидные свежие поверхности, почти не покрытые современными осадками, что говорит об их недавнем излиянии.

Выходы термальных вод представляют собой подводные гейзеры – фонтаны мутной воды, выходящие из небольших холмов, покрытых черными корками железо-марганцевых осадков и желтыми корками серы. Эти гейзеры напоминали дымовые трубы, из которых на 30 м вверх поднимались как бы облака дыма. Вода гидротерм на выходе из трещин имеет высокую температуру (иногда более 3500 °С), но быстро остывает, смешиваясь с холодной водой глубин океана. Скопления организмов вокруг теплого источника приурочены к водам с температурой около +17 °С. Прослежена зональность в распределении различных животных вокруг выхода термальных вод. Одни виды (рыбы, крабы, двустворчатые моллюски) обитают только в теплых водах (22–17 °С), другие окружают поселение в воде при температуре +17 °С. В термальных водах обнаружен целый ряд химических элементов (железо, медь, кобальт, кадмий и др.), которые выпадают из раствора при его контакте с океанической водой. Повышенные концентрации радона и гелия указывают на значительную глубину, с которой поступают эти воды на дно океана. Исследователи отметили насыщенность этих вод сероводородом, и если обычно этот газ тормозит биологические процессы, то в данном случае он является источником жизни всего населения оазиса и бактериальный хемосинтез путем окисления сероводорода является основным резервом пищи для обитающих здесь донных животных. В «молочно-голубом потоке» источников содержалось $10^5–10^6$ бактериальных клеток на 1 мл, а биомасса бактерий – в 2–3 раза больше, чем на поверхности океана, и в 100–1000 раз больше, чем в контрольных пробах воды у дна, вдали от гидротерм. Бактерии окисляют сероводород до элементарной серы (которая, по-видимому, и придает молочно-голубой цвет воде) и сульфата, используя энергию химического окисления и углекислоту для синтеза органического вещества (в виде бактериальных клеток) – основного источника жизни для всего сообщества. Обитатели оазиса процветают в насыщенной бактериями воде вокруг выхода термальных вод. В изобилии были встречены крабы, великолепно раскрашенные голотурии, осьминоги и другие организмы. Наибольшее впечатление на наблюдателей произвели «заросли» крупных червеобразных животных – вестиментифер в трубках длиной до 3 м, диаметром до 5 см, при длине самих червей до 1,5 м. Поражали также массовые скопления и размеры крупных двустворчатых моллюсков,

раковины которых достигали длины до 26 см. По данным изотопных определений, возраст моллюска длиной 22 см составил всего 10 лет. Такой быстрый темп роста сравним лишь с ростом моллюсков с тропических мелководий океана. Возможно, что особенности состава термальных вод способствуют развитию и росту этих животных. Такой гигантизм может объясняться укороченными здесь пищевыми цепями – донные животные фактически обитают в «пищевом растворе», где между ними и пищей нет промежуточных звеньев. То, что источником жизни являются именно гидротермальные воды, подтвердилось нахождением «кладбищ» – скоплений мертвых раковин моллюсков на лавовых полях около уже бездействующих гидротерм.

Оазисы жизни на глубинах океана являются единственными известными до сих пор экологическими системами, использующими для своего существования энергию и тепло земных недр, а не Солнца. Знаменательно, что источники новообразования океанской коры одновременно являются источниками жизни в глубинах океана. Просачиваясь сквозь пористые вулканические породы в глубь океанического дна, вода постепенно нагревается и растворяет содержащиеся в породах соединения металлов. Считается, что поток воды зарождается на глубине 1–2 км, там, где вода океана вступает в контакт с горячей магмой. Под действием больших температур и давления сульфаты превращаются в сероводород. Наконец, нагретая и обогащенная растворенными соединениями металлов и насыщенная сероводородом вода выбрасывается по трещинам рифтовой зоны в виде «облаков дыма» из земной коры, а растворенные в ней сульфиды, подвергаясь бактериальному окислению, выпадают в осадок. Вокруг гейзеров отлагаются рудоносные осадки с высоким содержанием меди, серебра, цинка, железа, свинца, кобальта и кадмия. По аналогии с гейзерами Восточного Тихоокеанского хребта в глубинах океана можно предположить существование богатых месторождений порошкообразных полиметаллических руд.

В настоящее время уже известно более 20 гидротермальных сообществ донной фауны – «оазисов жизни» на дне абиссальной пустыни в Тихом и Атлантическом океанах. Во всех случаях источником жизни здесь являются гидротермальные воды.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

(в последовательности разделов книги)

Конарев Б. Н. Любознательным о химии: Органич. химия.– 2-е изд., перераб.– М.: Химия, 1984.– 220 с.: ил.– (Науч.-попул. лит.). (Библ. серия).

Колтун М. М. Мир химии: Для сред. и ст. возраста.– М.: Дет. лит., 1988.– 303 с.: ил.

Курячая М. А. Химия созидающая, химия разрушающая: Панорама большой химии.– М.: Знание, 1990.– 159 с.

Хомченко Г. П., Севастьянов К. И. Книга для внеклассного чтения учащихся 8–10 классов.– 3-е изд., перераб.– М.: Просвещение, 1989.– 141 с.: ил.– (Мир знаний).

Багацкий В. С. Основы электрохимии.– М.: Химия, 1988.– 400 с.

Зимон А. Д. Мир частиц: Коллоидная химия для всех / Отв. ред. Ф. Д. Овчаренко.– М.: Наука, 1988.– 192 с.: ил.– (Наука и техн. прогресс).

Салем Л. Чудесная молекула: Пер. с фр.– 2-е изд.– М.: Мир, 1985.– 89 с.: ил.

Синюков В. В. Вода известная и неизвестная.– М.: Знание, 1987.– 175 с.: ил.

Популярная библиотека химических элементов: В 2 кн. / Сост. В. В. Станцо, М. Б. Черненко.– 3-е изд., испр. и доп.– М.: Наука, 1983.

Кн. 1. Водород – палладий.– 575 с.: ил.

Кн. 2. Серебро – нильсборий и далее.– 572 с.: ил.

Рич В. В поисках элементов.– М.: Химия, 1985.– 168 с.

Венецкий С. И. В мире металлов.– 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Металлургия, 1988.– 167 с.: ил.

Венецкий С. И. О редких и рассеянных: Рассказы о металлах.– 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Металлургия, 1987.– 238 с.: ил.

Николаев Г. И. Металл века: О титане.– 3-е изд., перераб. и доп.– М.: Металлургия, 1987.– 165 с.: ил.

Максимов М. М. Очерк о серебре.– 3-е изд., перераб. и доп.– М.: Недра, 1981.– 208 с.: ил.

Лебедев Ю. А. Второе дыхание марафонца: О свинце.– М.: Металлургия, 1984.– 120 с.: ил.

Казаков Б. И. Металл из Атлантиды: О цинке.– М.: Металлургия, 1984.– 127 с.: ил.

Дьяков В. М. Кремний в жизни и науке: Химия элементоорганических соединений.– М.: Знание, 1989.– 64 с.

Красновский А. Стекло – материал будущего.– М.: Знание, 1980.– 60 с.

Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Алмазы делают химики.– М.: Педагогика, 1980.– 128 с.: ил.– (Б-чка Дет. энциклопедии. Ученые – школьнику).

Утевская П. В. История фарфоровой чашки.– М.: Дет. лит., 1980.– 64 с.: ил.

Седельников В. П. Заботливая помощница: Роль химии в человечес-

кой деятельности.– Киев: Рад. школа, 1987.– 116 с.: ил.

Литвак Ш. И. Фосфор на службе урожая: Кн. для учащихся.– 2-е изд., перераб.– М.: Просвещение, 1984.– 128 с.: ил.

Орлова А. Н., Литвак Ш. И. От азота до урожая: Кн. для учащихся.– 2-е изд.– М.: Просвещение, 1983. – 160 с.: ил.

Шульпин Г. Б. Химия для всех: Осн. понятия и простейшие опыты.– М.: Знание, 1984.– 140 с.: ил.– (Нар. ун-т. Естественнонауч. фак.).

Леенсон И. А. Чет или нечет?: Занимат. очерки по химии.– М.: Химия, 1987.– 174 с.: ил.– (Науч.-попул. б-ка школьника).

Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных: Основы химии и занимательные опыты: Пер. с нем.– 3-е изд., стер.– Л.: Химия, 1987.– 343 с.: ил.

Ольгин О. М. Чудеса на выбор или химические опыты для новичков: Для сред. возраста.– М.: Дет. лит., 1986.– 126 с.: ил.– (Знай и умей).

Ольгин О. М. Опыты без взрывов.– 2-е изд., перераб.– М.: Химия, 1986.– 191 с.: ил.– (Науч.-попул. б-ка школьника).

Орлик Ю. Г. Химический калейдоскоп: Кн. для учащихся.– 2-е изд., перераб. и доп.– Минск: Нар. асвета, 1988.– 112 с.: ил.

Тыльдсепп А. А., Корк В. А. Мы изучаем химию: Кн. для учащихся 7–8 классов сред. школы.– М.: Просвещение, 1988.– 96 с.: ил.

О самостоятельной работе учащихся

Химический словарь школьника / Б. Н. Кочергин и др.– Минск: Нар. асвета, 1990.– 257 с.: ил.

Энциклопедический словарь юного химика / Сост. В. А. Крицман, В. В. Станцо.– 2-е изд., испр.– М.: Педагогика, 1990.– 318 с.: ил.

Задачи и тесты по общей и неорганической химии

Вивюрский В. Я. Учись приобретать и применять знания по химии: Кн. для учащихся.– М.: Просвещение, 1987.– 96 с.

Гаврусейко Н. П. Справочник по химии: Кн. для учащихся.– Минск: Нар. асвета, 1989.– 79 с.

Годмен А. Иллюстрированный химический словарь: Пер. с англ.– М.: Мир, 1988.– 270 с.

Зоммер К. Аккумулятор знаний по химии: Пер. с нем.– 2-е изд.– М.: Мир, 1984.– 295 с.: ил.

Рысс В. Л., Коробейников Л. А. Проверь свои знания по неорганической химии: Пособие для учащихся.– М.: Просвещение, 1986.– 96 с.

Химия: Справ. материалы: Кн. для учащихся / Под ред. Ю. Д. Третьякова.– 2-е изд., перераб.– М.: Просвещение, 1989.– 223 с.: ил.

Гольдфарб Я. Л. и др. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие для 7–10 классов сред. школы.– 5-е изд., перераб.– М.: Просвещение, 1987.– 191 с.: ил.

Манолов К. Великие химики: В 2 т.– 3-е изд., испр. и доп.– М.: Мир, 1985. Т. 1.– 468 с.: ил. Т. 2. 438 с.: ил.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебное издание

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В 2-х частях

Часть 2

Составитель *Крицман Виктор Абрамович*

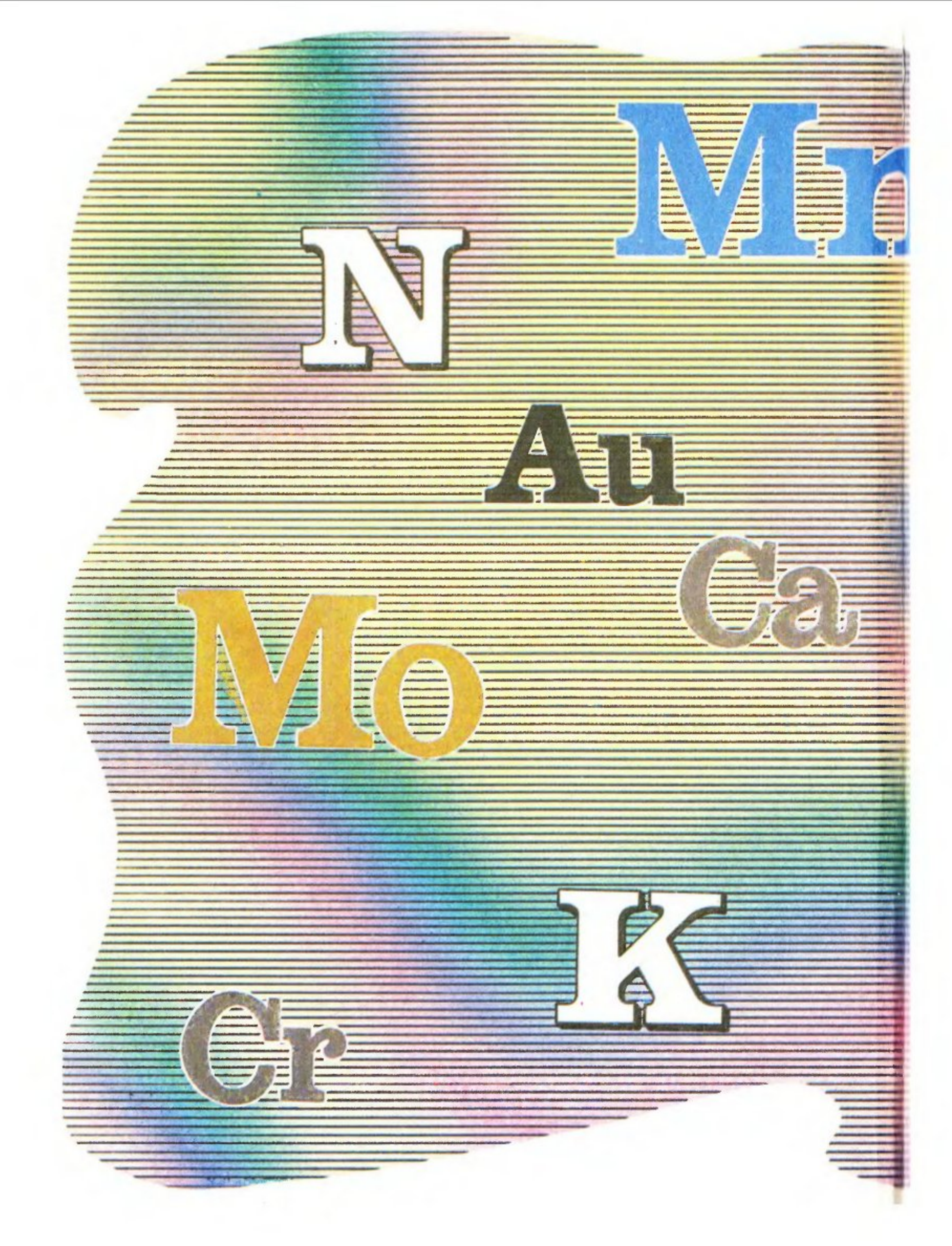
Зав. редакцией *А. Н. Соколов*
Редакторы *Е. А. Шагова, О. В. Юрченко, Н. В. Стрелецкая*
Художник *О. М. Шмелев*
Художественный редактор *И. В. Короткова*
Технический редактор *С. С. Якушкина*
Корректор *И. В. Чернова*

ИБ № 14338

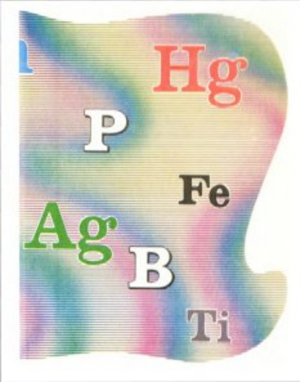
Подписано к печати 13.09.93. Формат $70 \times 90^1/_{16}$. Бум. офсетная № 2. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,04+0,29 форзац. Усл. кр.-отт. 29,6. Уч.-изд. л. 13,82+0,34 форзац. Тираж 148 000 экз. Заказ № 1796.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Министерства печати и информации Российской Федерации. 127521, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41. Отпечатано с диапозитивов Можайского полиграфкомбината Министерства печати и информации РФ. 143200, г. Можайск, ул. Мира, 93 на Тверском ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинате детской литературы им. 50-летия СССР Министерства печати и информации Российской Федерации. 170040, Тверь, проспект 50-летия Октября, 46.





Mn
N
Au
Ca
Mo
K
Cr


Hg
P
Fe
Ag
B
Ti